



IPW

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q80466

Kunihiko KODAMA, *et al.*

Appln. No.: 10/799,864

Group Art Unit: not yet assigned

Confirmation No.: not yet assigned

Examiner: not yet assigned

Filed: March 15, 2004

For: STIMULUS SENSITIVE COMPOUND AND STIMULUS SENSITIVE
COMPOSITION CONTAINING THE SAME

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

REG. NO.
47,125

for

Mark Boland
Registration No. 32,197SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: JAPAN 2003-068447

Date: JUN 01 2004

inventors Name: Kunihiro KODAMA, et al
Title: Stimulus sensitive compound and stimulus
sensitive composition containing the same
Appln No.: 10/799,864
Filed: March 15, 2004
Group Art Unit No.: N/A
Ref No.: Q80466
Tel No.: 202-283-7060

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 1 3 日
Date of Application:

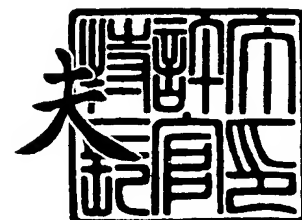
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 6 8 4 4 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 6 8 4 4 7]

出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 4 月 2 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 3 5 0 5 2

【書類名】 特許願
【整理番号】 P043934
【提出日】 平成15年 3月13日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03F 7/039
G03F 7/038

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 児玉 邦彦

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 高橋 表

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

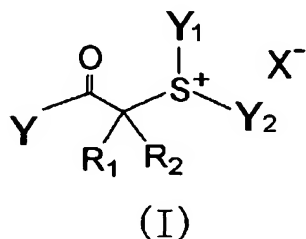
【書類名】 明細書

【発明の名称】 感刺激性組成物及び化合物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 外部からの刺激により酸又はラジカルを発生する下記一般式 (I) で表される化合物を含有することを特徴とする感刺激性組成物。

【化 1】



一般式 (I) 中、

Y は、橋架け環状構造を有する基を表す。

R₁ 及び R₂ は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。R₁ 及び R₂ は、結合して環を形成してもよい。

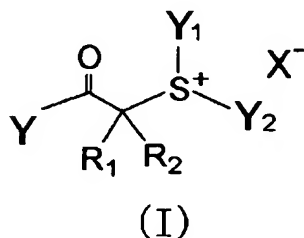
Y₁ 及び Y₂ は、各々独立に、アルキル基又はアリール基を表す。Y₁ 及び Y₂ は、結合して環を形成してもよい。

X⁻ は、非求核性アニオンを表す。

【請求項 2】 一般式 (I) 中の Y が、アダマンタン構造を有する基であることを特徴とする請求項 1 に記載の感刺激性組成物。

【請求項 3】 下記一般式 (I) で表されることを特徴とする化合物。

【化 2】



一般式 (I) 中、

Y は、橋架け環状構造を有する基を表す。

R_1 及び R_2 は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。 R_1 及び R_2 は、結合して環を形成してもよい。

Y_1 及び Y_2 は、各々独立に、アルキル基又はアリール基を表す。 Y_1 及び Y_2 は、結合して環を形成してもよい。

X^- は、非求核性アニオンを表す。

【請求項4】 一般式(I)中のYが、アダマンタン構造を有する基であることを特徴とする請求項3に記載の化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにその他のフォトリソレーション工程、平版印刷版、酸硬化性組成物、ラジカル硬化性組成物等を使用される感刺激性組成物及び該感刺激性組成物に使用される化合物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

感刺激性組成物は、外部からの刺激により酸又はラジカルを発生させ、これによる反応によって刺激を与えた部位の物性を変化させる組成物であり、より好ましくは、活性光線、放射線又は熱の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させ、パターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

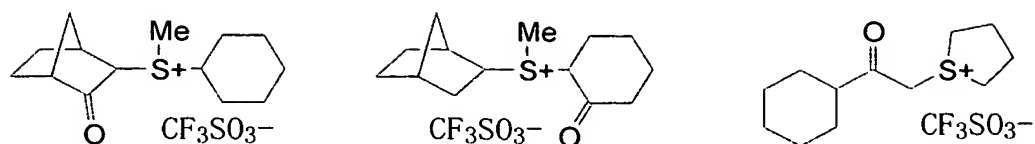
このような感刺激性組成物に於いて、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する種々の酸発生剤が提案されている。

【0003】

例えば、特許文献1（特開2002-116546号公報）、特許文献2（特開2001-187780号公報）、特許文献3（欧州特許出願公開第1113334A号明細書）、特許文献4（特開平10-133371号公報）、特許文献5（特開平10-73919号公報）等には、オキソアルキル基若しくは環状オキソアルキル基を有するスルホニウム塩が開示されており、例えば、下記の化合物が知られている。

【0004】

【化3】



【0005】

しかしながら、これらの化合物は、熱安定性が低く、組成物が経時で性能変化してしまったり、親水性が高すぎるためにこれを含するレジスト組成物を用いてパターン形成を行うと、パターン形状がテーパプロフィールになったり、パターントップの形状が丸くなってしまうといった問題があった。

【0006】

【特許文献1】

特開 2002-116546 号公報

【特許文献2】

特開 2001-187780 号公報

【特許文献3】

欧州特許出願公開第 1113334 A 号明細書

【特許文献4】

特開平 10-133371 号公報

【特許文献5】

特開平 10-73919 号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、高感度で、良好なプロフィールを示す感刺激性組成物、また、200nm以下、特にArFエキシマレーザー光(193nm)、F₂エキシマレーザー光(157nm)の露光波長において高感度で、良好なプロフィールを示す感光性組成物、更には、これらの組成物を提供すべく、外部からの刺激により酸またはラジカルを発生する新規な化合物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

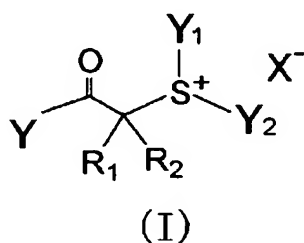
本発明は、下記の構成であり、これにより本発明の上記目的が達成される。

【0009】

(1) 外部からの刺激により酸又はラジカルを発生する下記一般式 (I) で表される化合物を含有することを特徴とする感刺激性組成物。

【0010】

【化4】



【0011】

一般式 (I) 中、

Yは、橋架け環状構造を有する基を表す。

R₁及びR₂は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。R₁及びR₂は、結合して環を形成してもよい。

Y₁及びY₂は、各々独立に、アルキル基又はアリール基を表す。Y₁及びY₂は、結合して環を形成してもよい。

X⁻は、非求核性アニオンを表す。

【0012】

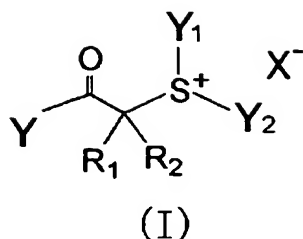
(2) 一般式 (I) 中のYが、アダマンタン構造を有する基であることを特徴とする (1) に記載の感刺激性組成物。

【0013】

(3) 下記一般式 (I) で表されることを特徴とする化合物。

【0014】

【化5】



【0015】

一般式 (I) 中、

Yは、橋架け環状構造を有する基を表す。

R₁及びR₂は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。R₁及びR₂は、結合して環を形成してもよい。

Y₁及びY₂は、各々独立に、アルキル基又はアリール基を表す。Y₁及びY₂は、結合して環を形成してもよい。

X⁻は、非求核性アニオンを表す。

【0016】

(4) 一般式 (I) 中のYが、アダマンタン構造を有する基であることを特徴とする (3) に記載の化合物。

【0017】

以下、更に、本発明の好ましい実施の態様を挙げる。

(5) (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する上記一般式 (I) で表される化合物及び

(B) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂を含有することを特徴とするポジ型感刺激性組成物。

【0018】

(6) (B) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂が、主鎖あるいは側鎖にフッ素原子を有することを特徴とする上記 (5) に記載のポジ型感刺激性組成物。

【0019】

(7) (B) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大す

る樹脂が、ヘキサフロロイソプロパノール構造を有することを特徴とする上記（５）に記載のポジ型感刺激性組成物。

【0020】

（８） （Ｂ）酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂が、ヒドロキシスチレン構造単位を有することを特徴とする上記（５）に記載のポジ型感刺激性組成物。

【0021】

（９） （Ｂ）酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂が、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有することを特徴とする上記（５）に記載のポジ型感刺激性組成物。

【0022】

（１０） （Ｂ）酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂が、更に、ラクトン構造を有する繰り返し単位を有することを特徴とする上記（９）に記載のポジ型感刺激性組成物。

【0023】

（１１） 更に、（Ｃ）酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する、分子量 3000 以下の溶解阻止化合物を含有することを特徴とする上記（５）～（１０）のいずれかに記載のポジ型感刺激性組成物。

【0024】

（１２） （Ａ）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する上記一般式（Ｉ）で表される化合物、

（Ｄ）アルカリ現像液に可溶な樹脂及び

（Ｃ）酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する、分子量 3000 以下の溶解阻止化合物を含有することを特徴とするポジ型感刺激性組成物。

【0025】

（１３） （Ａ）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する上記一般式（Ｉ）で表される化合物、

（Ｄ）アルカリ現像液に可溶な樹脂及び

(E) 酸の作用により該アルカリ現像液に可溶な樹脂と架橋する酸架橋剤を含有することを特徴とするネガ型感刺激性組成物。

【0026】

(14) 更に、(F) 塩基性化合物及び／又は (G) フッ素及び／又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする (1) ~ (2)、(5) ~ (13) のいずれかに記載の感刺激性組成物。

【0027】

(15) (F) 塩基性化合物が、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造、トリアルキルアミン構造、アニリン構造及びピリジン構造から選ばれる構造を有する化合物、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体又は水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体であることを特徴とする (14) に記載の感刺激性組成物。

【0028】

【発明の実施の形態】

本発明の感刺激性組成物は、外部からの刺激により酸又はラジカルを発生する上記一般式 (I) で表される化合物 (以下、「化合物 (A)」ともいう) を含有する。

【0029】

本発明の感刺激性組成物としては、好ましくは感光性又は感熱性組成物が挙げられ、より具体的には、ポジ型又はネガ型の、感光性又は感熱性組成物を挙げることができる。

本発明のポジ型感光性又は感熱性組成物、より好ましくはポジ型レジスト組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 (A) 及び酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂 (B) を含有し、必要に応じて更に酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する、分子量 3000 以下の溶解阻止化合物 (C) を含有するか、或いは活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 (A)、アルカリ現像液に可溶な樹脂 (D) 及び酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する、分

子量 3 0 0 0 以下の溶解阻止化合物 (C) を含有する。

本発明のネガ型感光性又は感熱性組成物、より好ましくはネガ型レジスト組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 (A)、アルカリ現像液に可溶な樹脂 (D) 及び酸の作用により該アルカリ現像液に可溶な樹脂と架橋する酸架橋剤 (E) を含有する。

以下、本発明について詳細に説明する。

【0030】

(1) 外部からの刺激により酸又はラジカルを発生する上記一般式 (I) で表される化合物

外部からの刺激により酸又はラジカルを発生する化合物とは、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、X線、電子線等の活性光線、放射線、熱、超音波等の外部からの刺激により酸又はラジカルを発生する化合物である。

本発明においては、外部からの刺激により酸又はラジカルを発生する化合物として、上記一般式 (I) で表される化合物を使用する。

【0031】

一般式 (I) 中、Y は、橋架け環状構造を有する基を表す。R₁ 及び R₂ は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。R₁ 及び R₂ は、結合して環を形成してもよい。Y₁ 及び Y₂ は、各々独立に、アルキル基又はアリール基を表す。Y₁ 及び Y₂ は、結合して環を形成してもよい。X⁻ は、非求核性アニオンを表す。

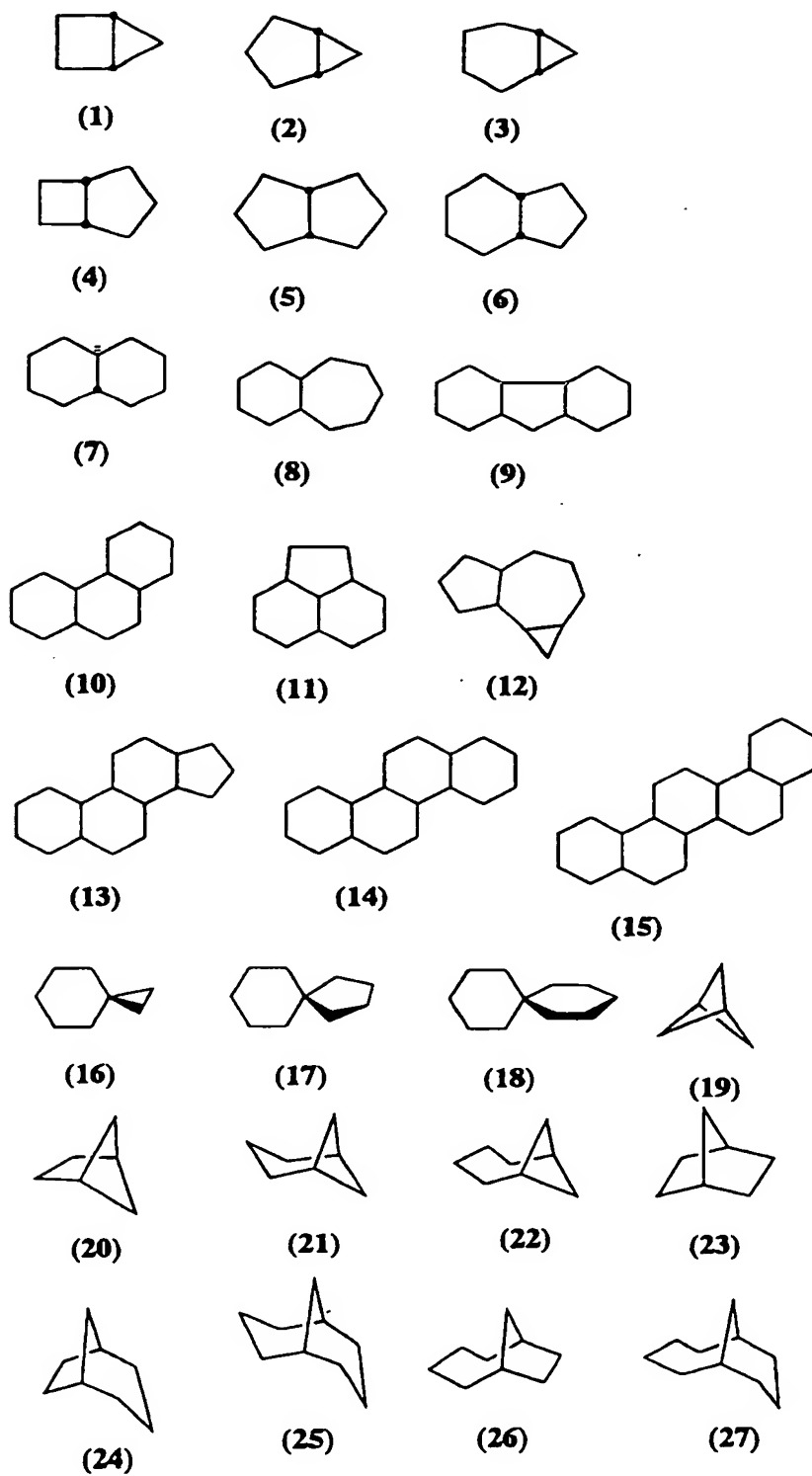
【0032】

Y の橋架け環状構造は、例えば、炭素数 5 個以上の、橋架け構造を有するモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を挙げることができる。その炭素数は 6 ~ 30 個が好ましく、特に炭素数 7 ~ 25 個が好ましい。これらの橋架け環状構造は置換基を有していてもよい。

以下に、橋架け環状構造の構造例を示す。

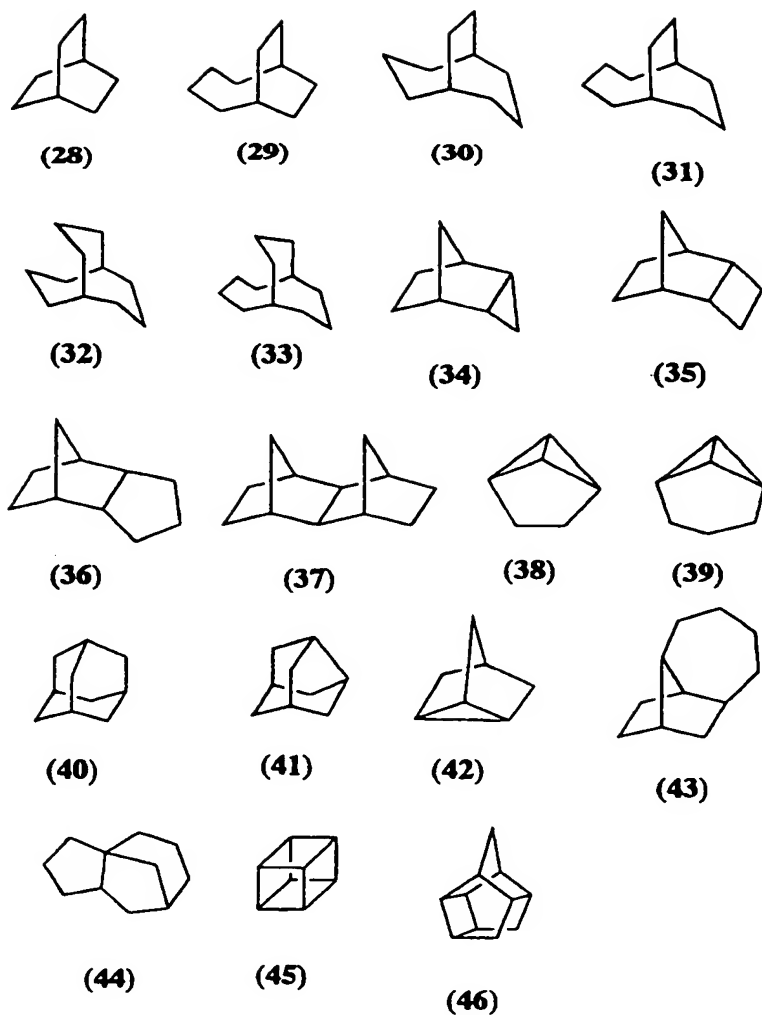
【0033】

【化 6】



【0034】

【化 7】



【0035】

橋架け環状構造は、環内にヘテロ原子、エステル結合、アミド結合、2重結合を有していてもよい。橋架け環状構造は、好ましくは橋架け環状炭化水素構造である。

【0036】

橋架け環状構造を有する基としては、例えば、アダマンチル基等のアダマンタン構造を有する基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基を挙げることができる。好ましくは、アダマンチル基等のアダマンタン構造を有する基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基である。より好ましくはアダマンチル基等

のアダマンタン構造を有する基である。特に好ましくは置換基を有していてもよいアダマンチル基である。

【0037】

橋架け環状構造を有する基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等の炭素数1～5個の直鎖状、分岐状アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。

【0038】

R_1 、 R_2 、 Y_1 及び Y_2 としてのアルキル基は、置換基を有していてもよく、また直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数1～20のアルキル基、好ましくは、炭素数1～12の直鎖及び分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基）、炭素数3～8の環状アルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基）を挙げることができる。 R_1 、 R_2 、 Y_1 及び Y_2 としてのアルキル基は、エーテル連結基を有していてもよい。

【0039】

R_1 、 R_2 、 Y_1 及び Y_2 としてのアリール基は、置換基を有していてもよく、炭素数6～14のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基等を挙げることができ、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

【0040】

R_1 と R_2 とが結合して環を形成してもよい。

Y_1 と Y_2 とが結合して、一般式(I)中の S^+ とともに、環を形成してもよい。

R_1 と R_2 、 Y_1 と Y_2 とが結合して形成する基としては、例えば、炭素数2～1

0 のアルキレン基、好ましくはブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、特に好ましくはブチレン基、ペンチレン基を挙げることができる。また、形成した環の中に、ヘテロ原子を含んでいても良い。

【0041】

上記アリール基及びアルキル基、 R_1 と R_2 、 Y_1 と Y_2 とが結合して形成される環構造等の各々は、置換基を有していなくともよいし、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～5）、アリール基（好ましくは炭素数6～14）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～7）、アシル基（好ましくは炭素数2～12）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数2～7）等を挙げることができる。各基が有するアリール基及び環構造については、置換基としてさらにアルキル基（好ましくは炭素数1～20）を挙げることができる。

【0042】

Y_1 、 Y_2 は、好ましくは炭素数4個以上のアルキル基、水酸基又はエーテル連結基を有するアルキル基であり、より好ましくは炭素数個6以上、更に好ましくは炭素数8個以上のアルキル基である。

【0043】

X^- としての非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、トリス（アルキルスルホニル）メチルアニオン等を挙げることができる。

非求核性アニオンとは、求核反応を起こす能力が著しく低いアニオンであり、分子内求核反応による経時分解を抑制することができるアニオンである。これによりレジストの経時安定性が向上する。

スルホン酸アニオンとしては、例えば、アルキルスルホン酸アニオン、アリールスルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンなどが挙げられる。

カルボン酸アニオンとしては、例えば、アルキルカルボン酸アニオン、アリー

ルカルボン酸アニオン、アラルキルカルボン酸アニオンなどが挙げられる。

【0044】

アルキルスルホン酸アニオンにおけるアルキル基としては、好ましくは炭素数 1～30 のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボニル基、ボロニル基等を挙げることができる。

アリールスルホン酸アニオンにおけるアリール基としては、好ましくは炭素数 6～14 のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

【0045】

上記アルキルスルホン酸アニオン及びアリールスルホン酸アニオンにおけるアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。

このような置換基としては、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1～5）、アリール基（好ましくは炭素数 6～14）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 2～7）、アシル基（好ましくは炭素数 2～12）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数 2～7）等を挙げることができる。各基が有するアリール基及び環構造については、置換基としてさらにアルキル基（好ましくは炭素数 1～15）を挙げることができる。

【0046】

アルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基としては、アルキルスルホン酸アニオンにおけるアルキル基と同様のものを挙げることができる。

アリールカルボン酸アニオンにおけるアリール基としては、アリールスルホン酸アニオンにおけるアリール基と同様のものを挙げることができる。

アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、好ましくは炭素数 6 ~ 12 のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

【0047】

上記アルキルカルボン酸アニオン、アリールカルボン酸アニオン及びアラルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基、アリール基及びアラルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アリールスルホン酸アニオンにおけると同様のハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

【0048】

スルホニルイミドアニオンとしては、例えば、サッカリンアニオンを挙げることができる。

【0049】

ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、トリス（アルキルスルホニル）メチルアニオンにおけるアルキル基は、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基等を挙げることができる。これらのアルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基としてはハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができ、フッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

【0050】

その他の非求核性アニオンとしては、例えば、弗素化燐、弗素化硼素、弗素化アンチモン等を挙げることができる。

【0051】

X⁻の非求核性アニオンとしては、スルホン酸の α 位がフッ素原子で置換されたアルカンスルホン酸アニオン、フッ素原子又はフッ素原子を有する基で置換されたアリールスルホン酸アニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたトリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンが好ましい。非求核性アニオンとし

て、特に好ましくは炭素数4～8のパーフロロアルカンスルホン酸アニオン、フッ素原子を有するベンゼンスルホン酸アニオン、最も好ましくはノナフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオン、ペンタフロロベンゼンスルホン酸アニオン、3,5-ビス(トリフロロメチル)ベンゼンスルホン酸アニオンである。

【0052】

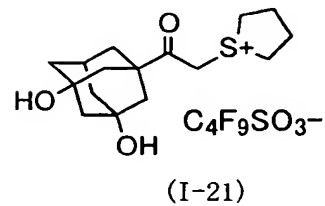
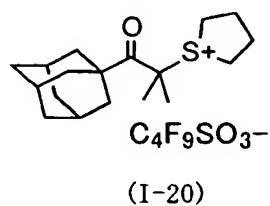
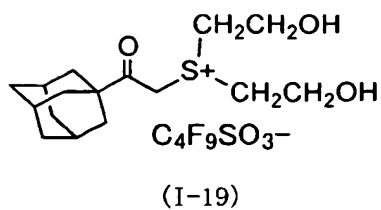
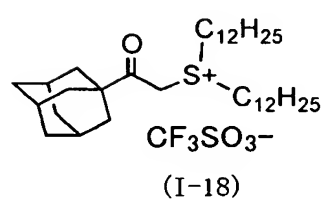
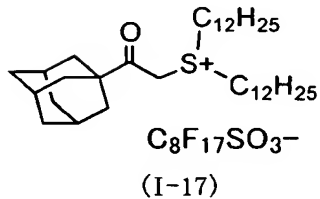
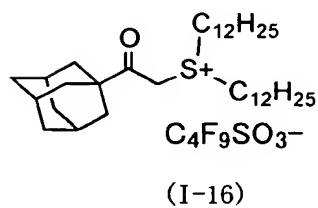
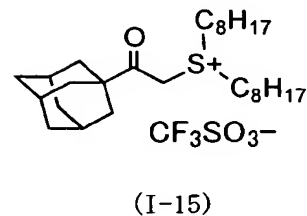
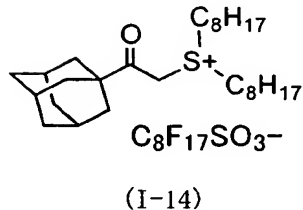
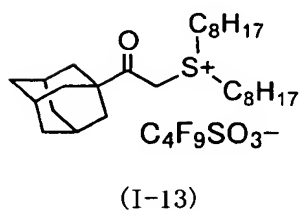
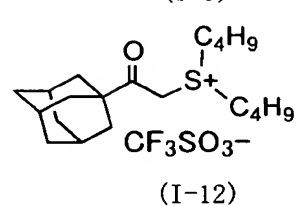
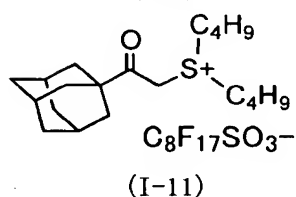
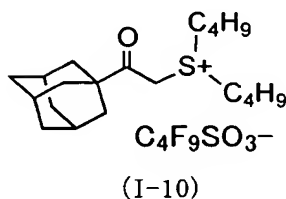
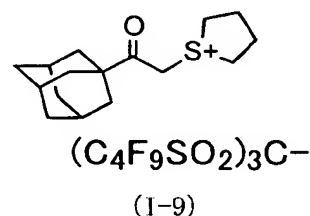
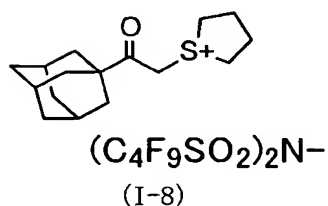
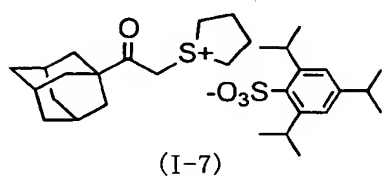
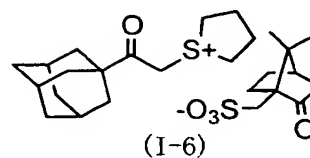
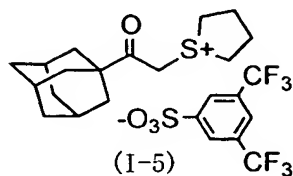
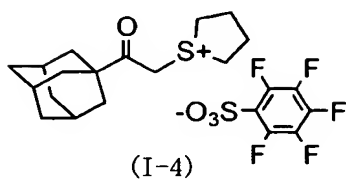
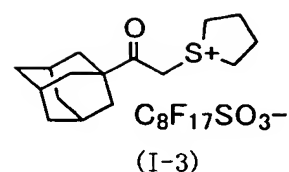
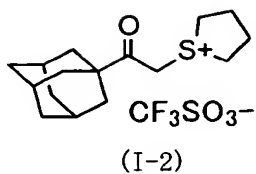
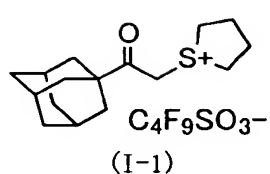
本発明の化合物(A)は、200nm以下、特にArFエキシマレーザー光(193nm)、F₂エキシマレーザー光(157nm)の光に対し高い透明性と高い光酸発生能を有し、これを用いた感光性組成物は高感度、高解像力で良好なプロファイルを示す。

【0053】

以下に、本発明の化合物(A)の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

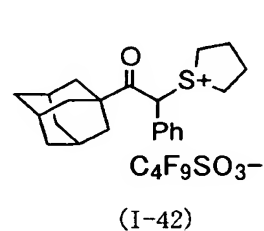
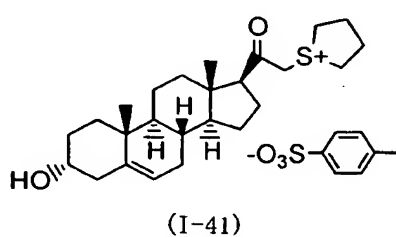
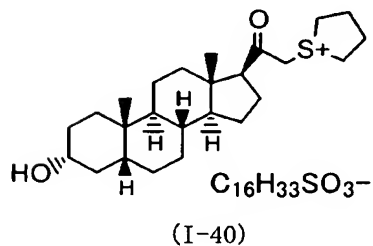
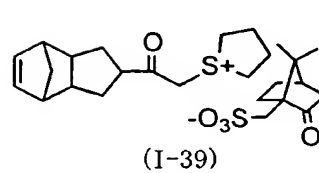
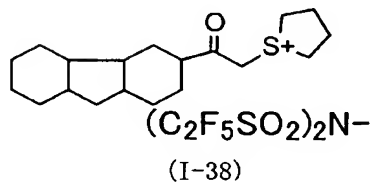
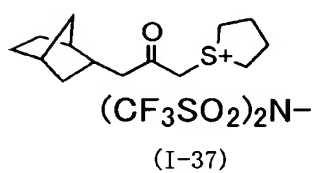
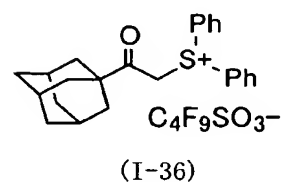
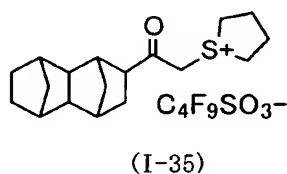
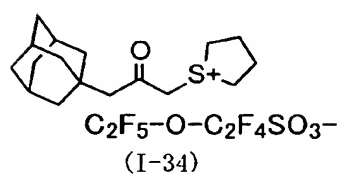
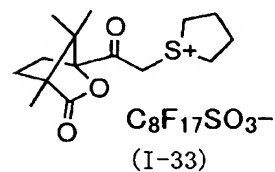
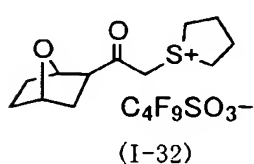
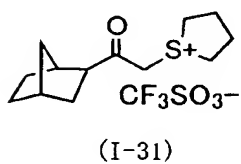
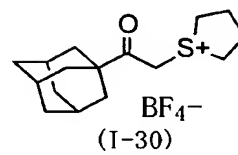
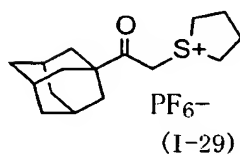
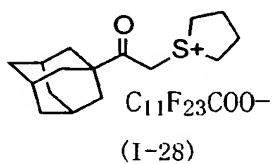
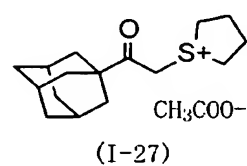
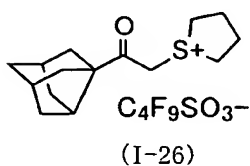
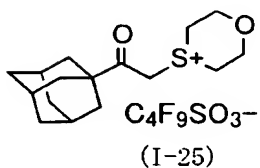
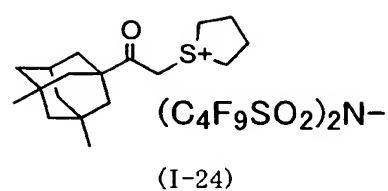
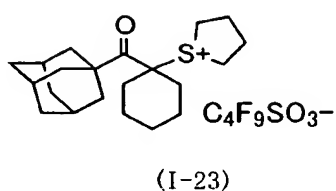
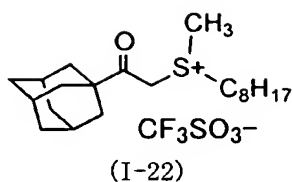
【0054】

【化 8】



【0055】

【化9】



【0056】

化合物 (A) は、1 種単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

【0057】

化合物(A)は、対応する2-ハロゲン置換ケトンとスルフィド化合物を無触媒または銀触媒の存在下反応させ、スルホニウム骨格を合成し、これを対応するアニオンと塩交換する事により得られる。別の合成法としては対応するケトン誘導体を塩基性条件下トリアルキルシリルハロゲニドと反応させてシリルエノーエルエーテル化し、これをスルホキシドと反応させることによりスルホニウム骨格を合成し、これを対応するアニオンと塩交換する事により得られる。

【0058】

化合物(A)の本発明の感刺激性組成物中の含量は、組成物の固形分を基準として、0.1~20質量%が好ましく、より好ましくは1.0~15質量%、更に好ましくは3.0~10質量%である。

【0059】

(併用酸発生剤)

本発明においては、化合物(A)以外に、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物を更に併用してもよい。

併用しうる光酸発生剤の使用量は、モル比(化合物(A)/その他の酸発生剤)で、通常100/0~20/80、好ましくは100/0~40/60、更に好ましくは100/0~50/50である。

そのような併用可能な光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0060】

たとえば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、*o*-ニトロベンジルスルホネートを挙げることができる。

【0061】

また、これらの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第3,8

49, 137号、独国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

【0062】

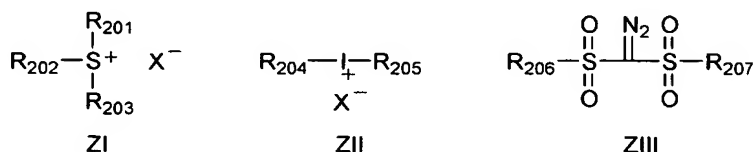
さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0063】

併用してもよい活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で好ましい化合物として、下記一般式(ZI)、(ZII)、(ZIII)で表される化合物を挙げることができる。

【0064】

【化10】



【0065】

上記一般式(ZI)において、R₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃は、各々独立に有機基を表す。

X⁻は、非求核性アニオンを表し、一般式(I)に於けるX⁻の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

【0066】

R₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃としての有機基の炭素数は、一般的に1~30、好ましくは1~20である。

また、R₂₀₁~R₂₀₃のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでいてもよい。

R₂₀₁~R₂₀₃の内の2つが結合して形成する基としては、アルキレン基(例え

ば、ブチレン基、ペンチレン基)を挙げることができる。

R₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃としての有機基の具体例としては、後述する化合物 (Z 1-1)、(Z 1-2)、(Z 1-3)における対応する基を挙げることができる。

【0067】

尚、一般式 (Z 1)で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式 (Z 1)で表される化合物のR₂₀₁~R₂₀₃の少なくともひとつが、一般式 (Z 1)で表されるもうひとつの化合物のR₂₀₁~R₂₀₃の少なくともひとつと結合した構造を有する化合物であってもよい。

【0068】

更に好ましい (Z 1)成分として、以下に説明する化合物 (Z 1-1)、(Z 1-2)、及び (Z 1-3)を挙げることができる。

【0069】

化合物 (Z 1-1)は、上記一般式 (Z 1)のR₂₀₁~R₂₀₃の少なくとも1つがアリール基である、アリールスルホニウム化合物、即ち、アリールスルホニウムをカチオンとする化合物である。

アリールスルホニウム化合物は、R₂₀₁~R₂₀₃の全てがアリール基でもよいし、R₂₀₁~R₂₀₃の一部がアリール基で、残りがアルキル基でもよい。

アリールスルホニウム化合物としては、例えば、トリアリールスルホニウム化合物、ジアリールアルキルスルホニウム化合物、アリールジアルキルスルホニウム化合物を挙げることができる。

アリールスルホニウム化合物のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。アリールスルホニウム化合物が2つ以上のアリール基を有する場合に、2つ以上あるアリール基は同一であっても異なっているもよい。

アリールスルホニウム化合物が必要に応じて有しているアルキル基は、炭素数1~15の直鎖、分岐又は環状アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

R₂₀₁～R₂₀₃のアリール基、アルキル基は、アルキル基（例えば炭素数1～15）、アリール基（例えば炭素数6～14）、アルコキシ基（例えば炭素数1～15）、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基を置換基として有してもよい。好ましい置換基としては炭素数1～12の直鎖、分岐又は環状アルキル基、炭素数1～12の直鎖、分岐又は環状のアルコキシ基であり、最も好ましくは炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基である。置換基は、3つのR₂₀₁～R₂₀₃のうちのいずれか1つに置換していてもよいし、3つ全てに置換していてもよい。また、R₂₀₁～R₂₀₃がアリール基の場合に、置換基はアリール基のp-位に置換していることが好ましい。

【0070】

次に、化合物（Z1-2）について説明する。

化合物（Z1-2）は、式（Z1）におけるR₂₀₁～R₂₀₃が、各々独立に、芳香環を含有しない有機基を表す場合の化合物である。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を含有する芳香族環も包含するものである。

R₂₀₁～R₂₀₃としての芳香環を含有しない有機基は、一般的に炭素数1～30、好ましくは炭素数1～20である。

R₂₀₁～R₂₀₃は、各々独立に、好ましくはアルキル基、2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、アリル基、ビニル基であり、更に好ましくは直鎖、分岐、環状2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、最も好ましくは直鎖、分岐2-オキソアルキル基である。

【0071】

R₂₀₁～R₂₀₃としてのアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、好ましくは、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）、炭素数3～10の環状アルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基）を挙げることができる。

R₂₀₁～R₂₀₃としての2-オキソアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、好ましくは、上記のアルキル基の2位に>C=Oを有する基を挙げることができる。

R₂₀₁～R₂₀₃としてのアルコシカルボニルメチル基におけるアルコシ基としては、好ましくは炭素数1～5のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）を挙げることができる。

R₂₀₁～R₂₀₃は、ハロゲン原子、アルコシ基（例えば炭素数1～5）、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

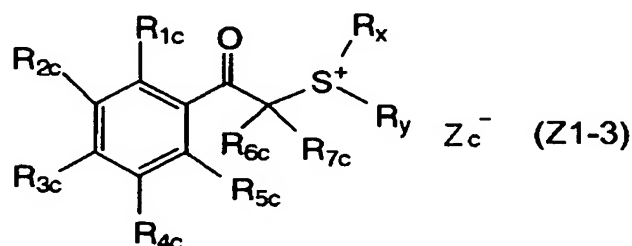
R₂₀₁～R₂₀₃のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでいてもよい。R₂₀₁～R₂₀₃の内の2つが結合して形成する基としては、アルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基）を挙げることができる。

【0072】

化合物（Z1-3）とは、以下の一般式（Z1-3）で表される化合物であり、フェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物である。

【0073】

【化11】



【0074】

R_{1c}～R_{5c}は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコシ基、又はハロゲン原子を表す。

R_{6c}及びR_{7c}は、水素原子又はアルキル基を表す。

R_x及びR_yは、各々独立に、アルキル基、2-オキソアルキル基、アルコシカルボニルメチル基、アリル基、又はビニル基を表す。

R_{1c}～R_{5c}中のいずれか2つ以上、及びR_xとR_yは、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。

Z^{c-}は、非求核性アニオンを表し、一般式（I）に於けるX⁻の非求核性アニ

オンと同様のものを挙げることができる。

【0075】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数1～20個のアルキル基、好ましくは炭素数1～12個の直鎖及び分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基）、炭素数3～8個の環状アルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基）を挙げることができる。

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数1～10のアルコキシ基、好ましくは、炭素数1～5の直鎖及び分岐アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、直鎖又は分岐プロポキシ基、直鎖又は分岐ブトキシ基、直鎖又は分岐ペントキシ基）、炭素数3～8の環状アルコキシ基（例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基）を挙げることができる。

好ましくは $R_{1c} \sim R_{5c}$ のうちいずれかが直鎖、分岐、環状アルキル基、又は直鎖、分岐、環状アルコキシ基であり、更に好ましくは R_{1c} から R_{5c} の炭素数の和が2～15である。これにより、より溶剤溶解性が向上し、保存時にパーティクルの発生が抑制される。

【0076】

R_x 及び R_y としてのアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基と同様のものを挙げることができる。

2-オキソアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基の2位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。

アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基については、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基と同様のものを挙げることができる。

R_x 及び R_y が結合して形成する基としては、ブチレン基、ペンチレン基等を挙げることができる。

【0077】

R_x 、 R_y は、好ましくは炭素数4個以上のアルキル基であり、より好ましくは6個以上、更に好ましくは8個以上のアルキル基である。

【0078】

一般式 (Z I I)、(Z I I I) 中、 $R_{204} \sim R_{207}$ は、各々独立に、置換基を有しててもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

$R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。

$R_{204} \sim R_{207}$ としてのアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、好ましくは、炭素数 1 ～ 10 の直鎖又は分岐アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基)、炭素数 3 ～ 10 の環状アルキル基(シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基)を挙げることができる。

$R_{204} \sim R_{207}$ が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基(例えば炭素数 1 ～ 15)、アリール基(例えば炭素数 6 ～ 15)、アルコキシ基(例えば炭素数 1 ～ 15)、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基等を挙げることができる。

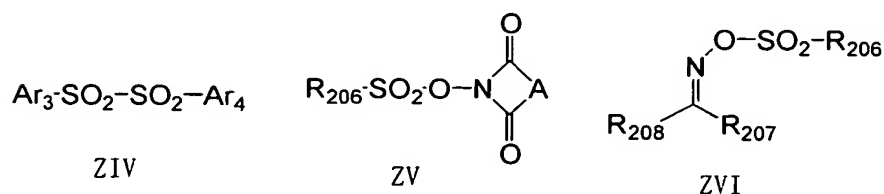
X^- は、非求核性アニオンを表し、一般式 (I) に於ける X^- の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

【0079】

併用してもよい活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で好ましい化合物として、更に、下記一般式 (Z I V)、(Z V)、(Z V I) で表される化合物を挙げることができる。

【0080】

【化 12】



【0081】

一般式 (Z I V) ～ (Z V I) 中、 Ar_3 及び Ar_4 は、各々独立に、置換若しくは未置換のアリール基を表す。

R 206、R 207及びR 208は、置換若しくは未置換のアルキル基又は置換若しくは未置換のアリール基を表す。

Aは、置換若しくは未置換のアルキレン基、置換若しくは未置換のアルケニレン基又は置換若しくは未置換のアリーレン基を表す。

【 0 0 8 2 】

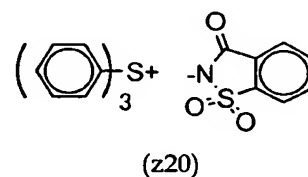
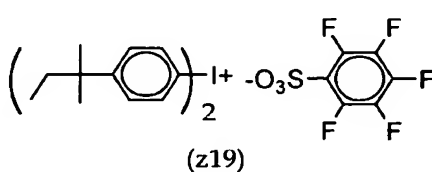
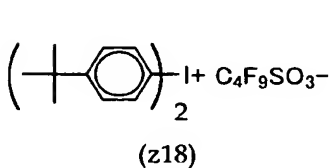
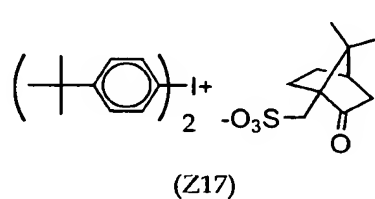
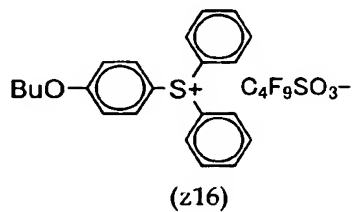
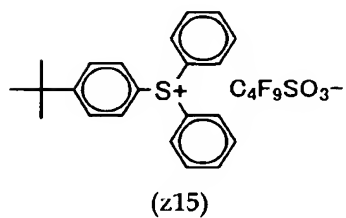
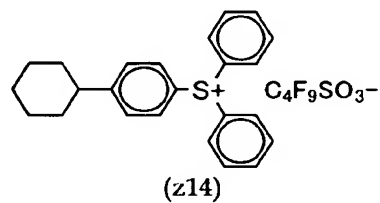
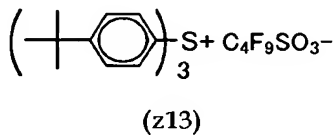
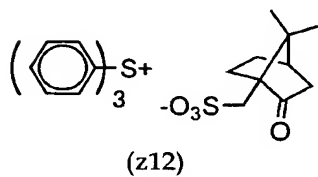
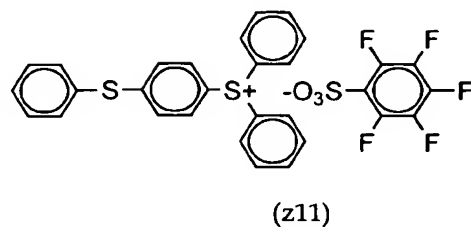
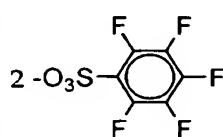
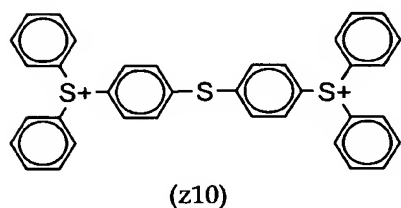
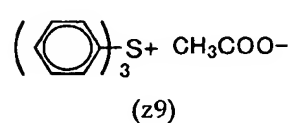
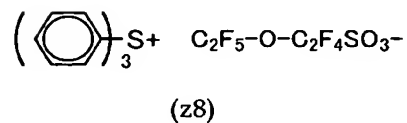
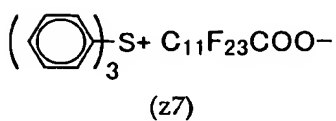
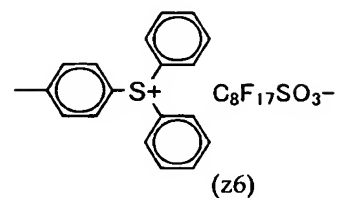
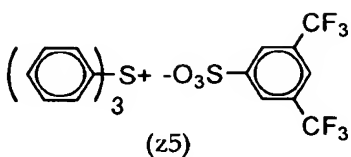
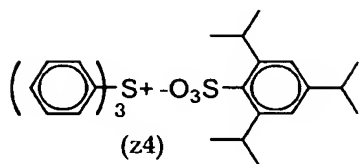
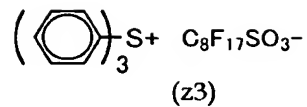
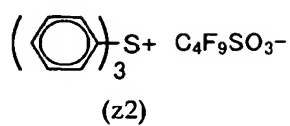
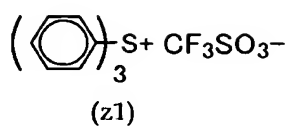
併用してもよい活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の内でより好ましくは、一般式 (Z I) ~ (Z I I I) で表される化合物である。

【 0 0 8 3 】

併用してもよい活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に好ましいものの例を以下に挙げる。

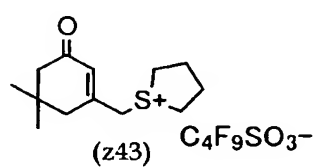
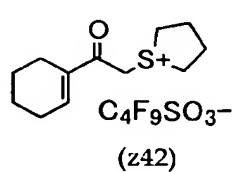
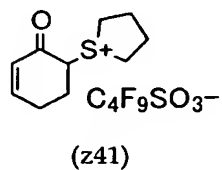
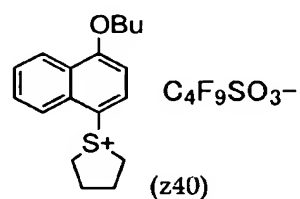
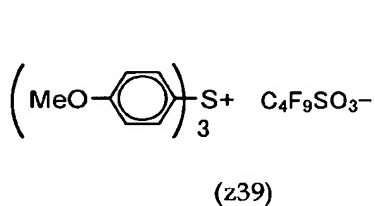
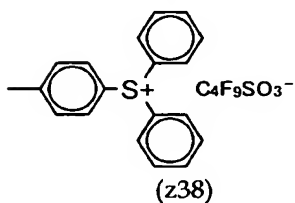
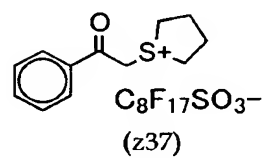
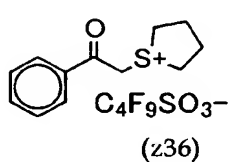
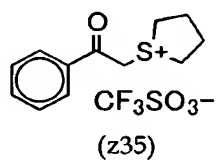
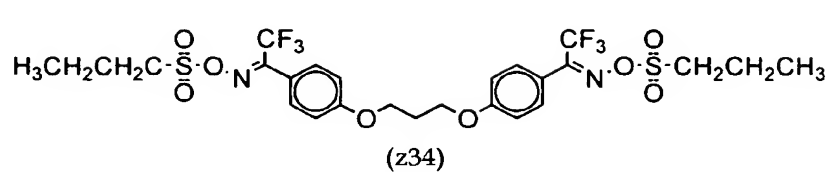
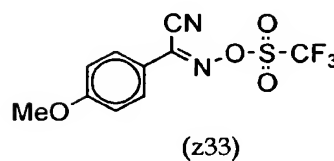
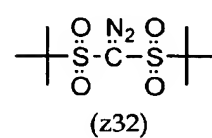
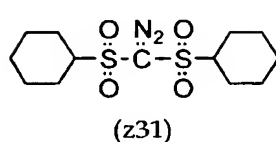
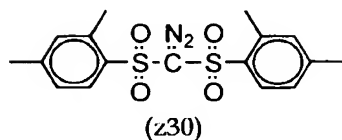
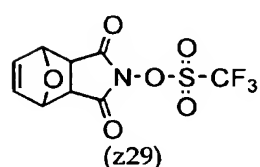
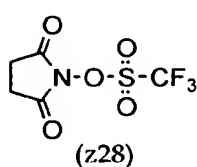
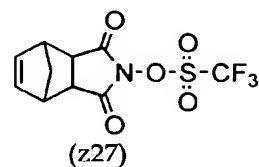
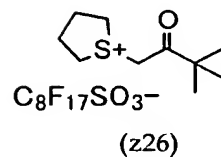
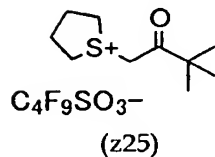
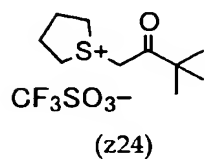
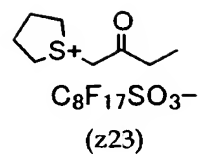
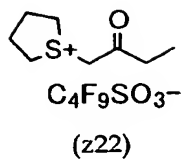
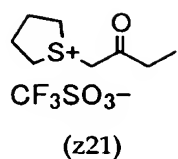
【 0 0 8 4 】

【化 13】



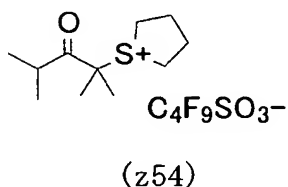
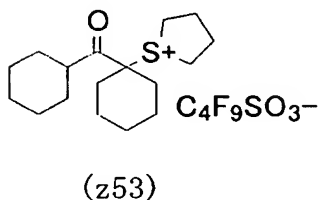
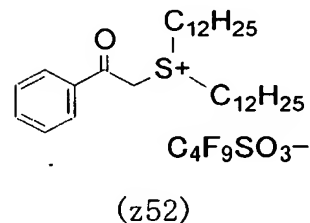
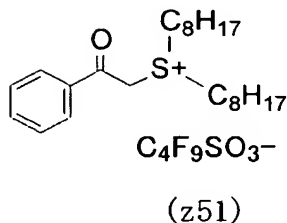
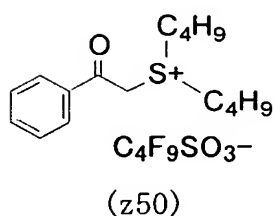
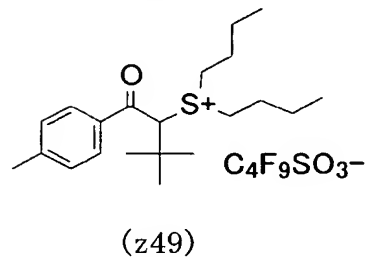
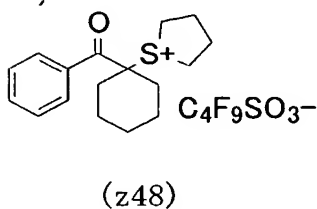
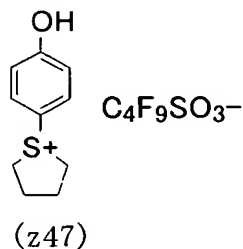
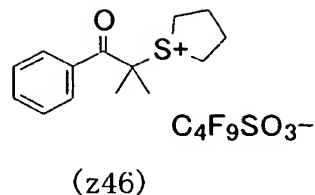
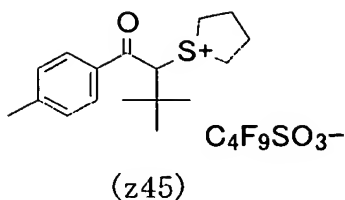
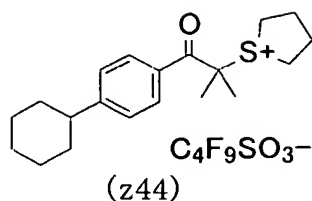
【0085】

【化14】



【0086】

【化15】



【0087】

(2) (B) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂（以下、「(B) 成分」ともいう）

本発明のポジ型感刺激性組成物に用いられる酸により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂としては、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸で分解し得る基（以下、「酸分解性基」ともいう）を有する樹脂である。この内、酸で分解し得る基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。

【0088】

酸で分解し得る基として好ましい基は、 $-COOH$ 基、 $-OH$ 基の水素原子を酸で脱離する基で置換した基である。

酸分解性基としては好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセ

タール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

【0089】

これら酸で分解し得る基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に-OHもしくは-COOH基を有するアルカリ可溶性樹脂である。例えば、後述するアルカリ可溶性樹脂を挙げることができる。

【0090】

これらアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH) で測定 (23℃) して170A/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは330A/秒以上のものである (Aはオングストローム)。

このような観点から、特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、o-, m-, p-ポリ (ヒドロキシスチレン) 及びこれらの共重合体、水素化ポリ (ヒドロキシスチレン)、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリ (ヒドロキシスチレン)、ポリ (ヒドロキシスチレン) の一部、O-アルキル化もしくはO-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、水素化ノボラック樹脂等のヒドロキシスチレン構造単位を有するアルカリ可溶性樹脂である。

【0091】

本発明に於ける好ましい酸分解性基を有する繰り返し単位としては、例えば、t-ブトキシカルボニルオキシスチレン、1-アルコキシエトキシスチレン、(メタ)アクリル酸3級アルキルエステル等を挙げることができる。

【0092】

本発明に用いられる (B) 成分は、欧州特許254853号、特開平2-25850号、同3-223860号、同4-251259号等の開示されているように、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解し得る基の前駆体を反応させる、もしくは

、酸で分解し得る基の結合したアルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共重合して得ることができる。

【0093】

本発明に使用される (B) 成分の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0094】

p-tert-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン共重合体、
p-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン共重合体、
p-(tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン共重合体、
4-(tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ)-3-メチルスチレン/4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン共重合体、
p-(tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン(10%水素添加物)共重合体、
m-(tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/m-ヒドロキシスチレン共重合体、
o-(tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/o-ヒドロキシスチレン共重合体、
p-(クミルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン共重合体、
クミルメタクリレート/メチルメタクリレート共重合体、
4-tert-ブトキシカルボニルスチレン/マレイン酸ジメチル共重合体、
ベンジルメタクリレート/テトラヒドロピラニルメタクリレート、

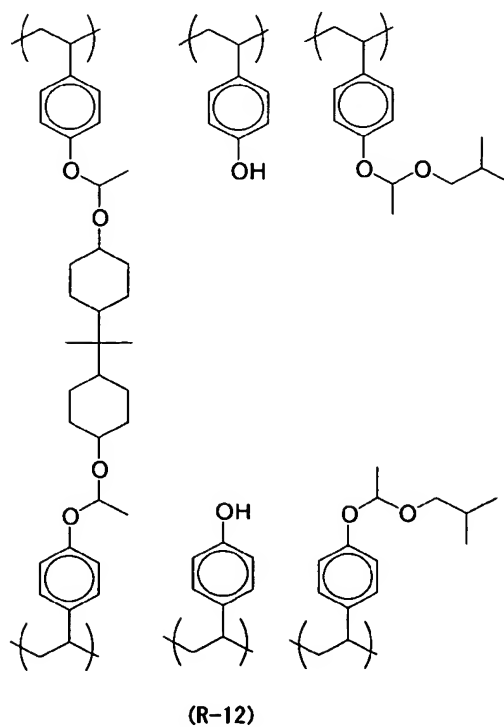
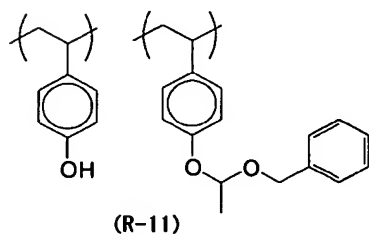
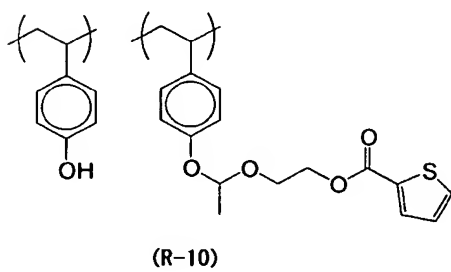
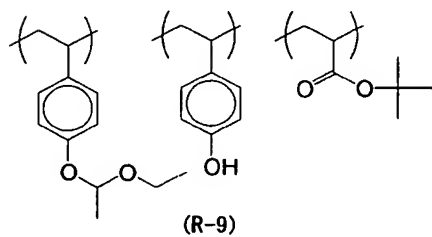
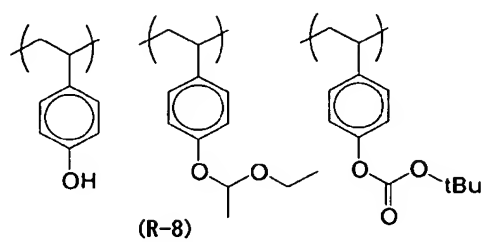
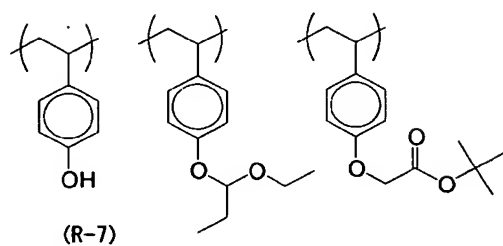
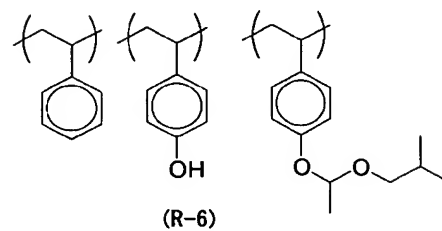
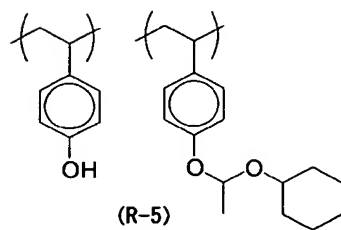
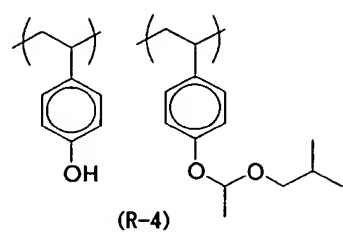
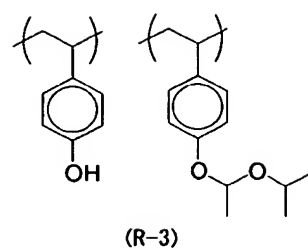
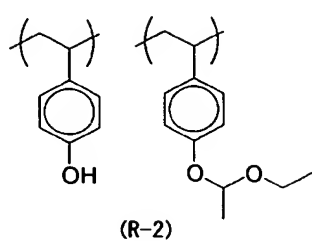
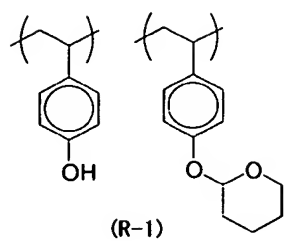
【0095】

p-(tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体、
p-tert-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/フマロニトリル共重合体、

t-ブトキシスチレン／ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、
スチレン／N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド／N-(4-t-ブトキシカルボニルオキシフェニル)マレイミド共重合体、
p-ヒドロキシスチレン／t-ブチルメタクリレート共重合体、
スチレン／p-ヒドロキシスチレン／t-ブチルメタクリレート共重合体、
p-ヒドロキシスチレン／t-ブチルアクリレート共重合体、
スチレン／p-ヒドロキシスチレン／t-ブチルアクリレート共重合体、
p-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン／p-ヒドロキシスチレン／N-メチルマレイミド共重合体、
t-ブチルメタクリレート／1-アダマンチルメチルメタクリレート共重合体、
p-ヒドロキシスチレン／t-ブチルアクリレート／p-アセトキシスチレン共重合体、
p-ヒドロキシスチレン／t-ブチルアクリレート／p-(t-ブトキシカルボニルオキシ)スチレン共重合体、
p-ヒドロキシスチレン／t-ブチルアクリレート／p-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン共重合体、

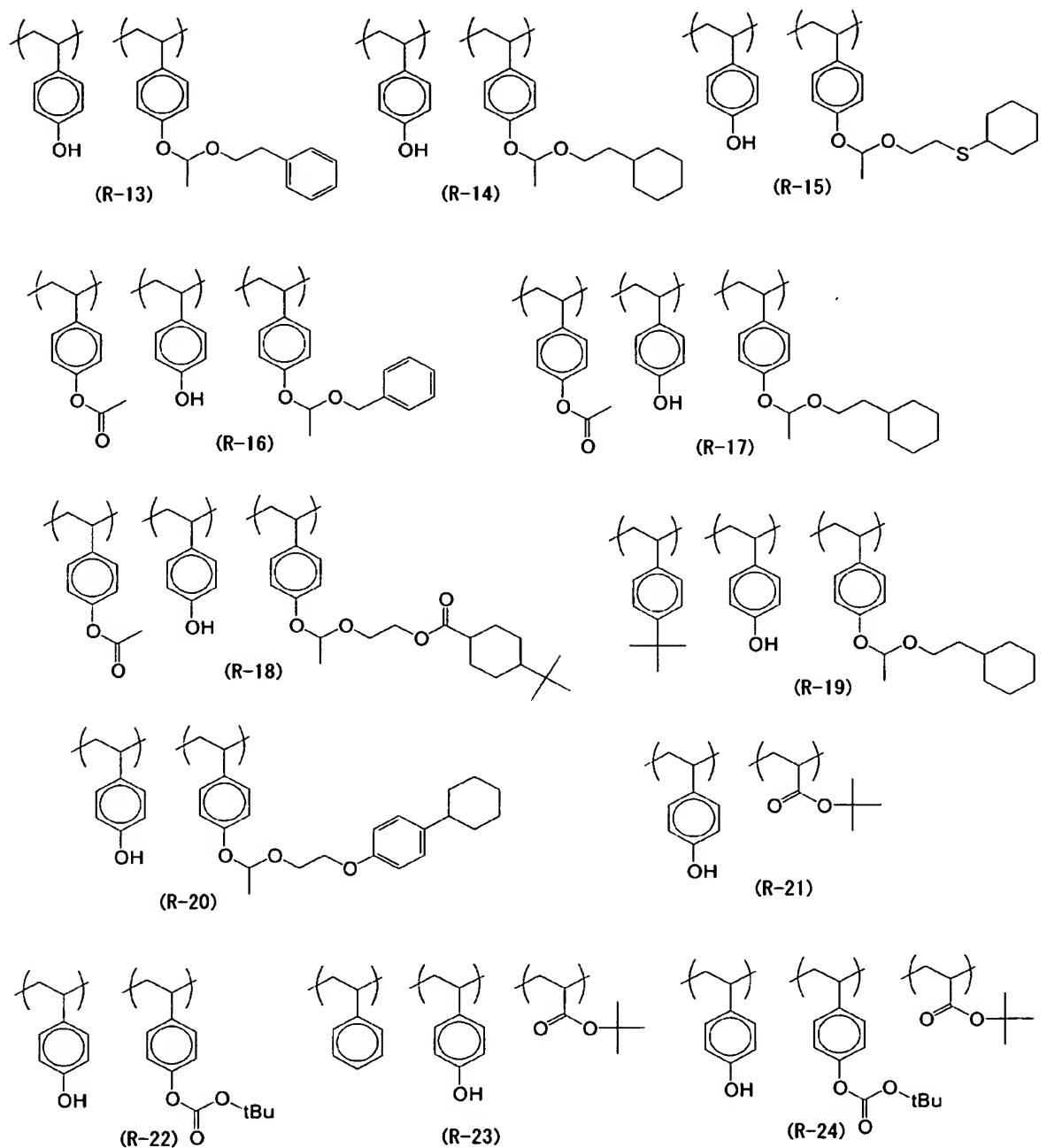
【0096】

【化 1 6】



【0 0 9 7】

【化 17】



【0098】

上記具体例において、tBuはt-ブチル基を表す。

【0099】

酸で分解し得る基の含有率は、樹脂中の酸で分解し得る基の数(B)と酸で脱離する基で保護されていないアルカリ可溶性基の数(S)をもって、 $B/(B+S)$ で表される。含有率は、好ましくは0.01~0.7、より好ましくは0.

0.5～0.50、更に好ましくは0.05～0.40である。

【0100】

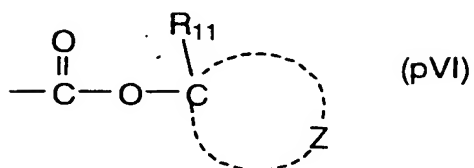
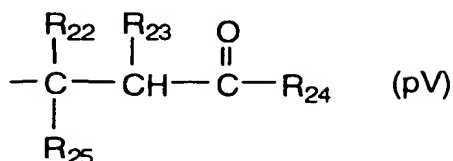
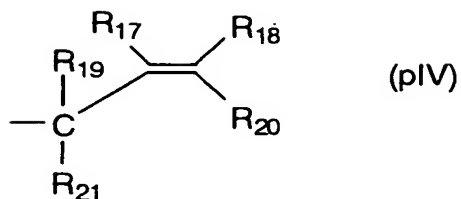
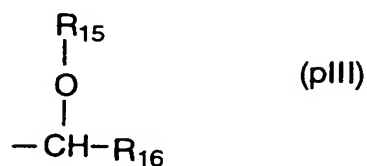
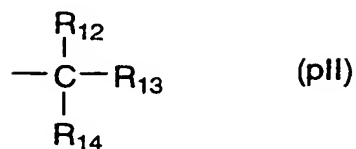
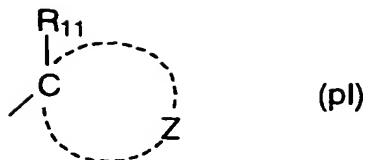
本発明のポジ型感刺激性組成物にArFエキシマレーザー光を照射する場合には、(B)成分の樹脂は、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂であることが好ましい。

【0101】

単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂（以下、「脂環炭化水素系酸分解性樹脂」ともいう）としては、下記一般式(pI)～一般式(pVI)で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位及び下記一般式(II-AB)で示される繰り返し単位の群から選択される少なくとも1種を含有する樹脂であることが好ましい。

【0102】

【化 1 8】



【 0 1 0 3 】

(式中、R₁₁は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基又はsec-ブチル基を表し、Zは、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。

R₁₂～R₁₆は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R₁₂～R₁₄のうち少なくとも1つ、もし

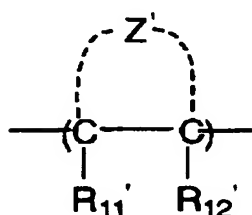
くは R_{15} 、 R_{16} のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。

$R_{17} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{17} \sim R_{21}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{19} 、 R_{21} のいずれかは炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。

$R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{23} と R_{24} は、互いに結合して環を形成していてもよい。)

【0104】

【化19】



(II-AB)

【0105】

式 (II-AB) 中:

R_{11}' 、 R_{12}' は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

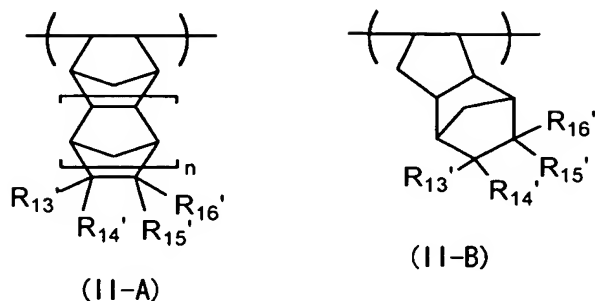
Z' は、結合した2つの炭素原子 ($C-C$) を含み、置換基を有していてもよい脂環式構造を形成するための原子団を表す。

【0106】

また、上記一般式 (II-AB) は、下記一般式 (II-A) 又は一般式 (II-B) であることが更に好ましい。

【0107】

【化 20】



【0108】

式 (II-A)、(II-B) 中:

$R_{13}' \sim R_{16}'$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、酸の作用により分解する基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}'-\text{R}_{17}'$ 、又は置換基を有していてもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。

ここで、 R_5 は、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は下記の $-\text{Y}$ 基を表す。

X は、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}\text{SO}_2-$ 又は $-\text{NH}\text{SO}_2\text{NH}-$ を表す。

A' は単結合又は 2 価の連結基を表す。

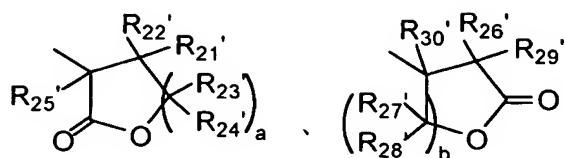
また、 $R_{13}' \sim R_{16}'$ のうち少なくとも 2 つが結合して環を形成してもよい。 n は 0 又は 1 を表す。

R_{17}' は、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、 $-\text{CN}$ 、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_6$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}_6$ 又は下記の $-\text{Y}$ 基を表す。

R_6 は、置換基を有していてもよい、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。
 $-\text{Y}$ 基;

【0109】

【化 21】



【0110】

(—Y基中、 $R_{21}' \sim R_{30}'$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 a, b は1又は2を表す。)

【0111】

一般式 (p I) ~ (p V I) において、 $R_{12} \sim R_{25}$ におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1~4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。

また、上記アルキル基の更なる置換基としては、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0112】

$R_{11} \sim R_{25}$ における脂環式炭化水素基或いはZと炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6~30個が好ましく、特に炭素数7~25個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。

【0113】

脂環式炭化水素基の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロデカニル基を挙げることができる。より好

ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基である。

【0114】

これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。

【0115】

上記樹脂における一般式 (p I) ～ (p V I) で示される構造は、アルカリ可溶性基の保護に使用することができる。アルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。

具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、チオール基などが挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基である。

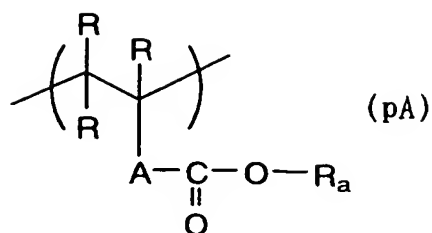
上記樹脂における一般式 (p I) ～ (p V I) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基としては、好ましくはカルボキシル基の水素原子が一般式 (p I) ～ (P V I) で表される構造で置換された構造が挙げられる。

【0116】

一般式 (p I) ～ (p V I) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (p A) で示される繰り返し単位が好ましい。

【0117】

【化 22】



【0118】

ここで、Rは、水素原子、ハロゲン原子又は1～4個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数のRは、各々同じでも異なってもよい。

Aは、単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。

R_aは、上記式 (p I) ～ (p VI) のいずれかの基を表す。

【0119】

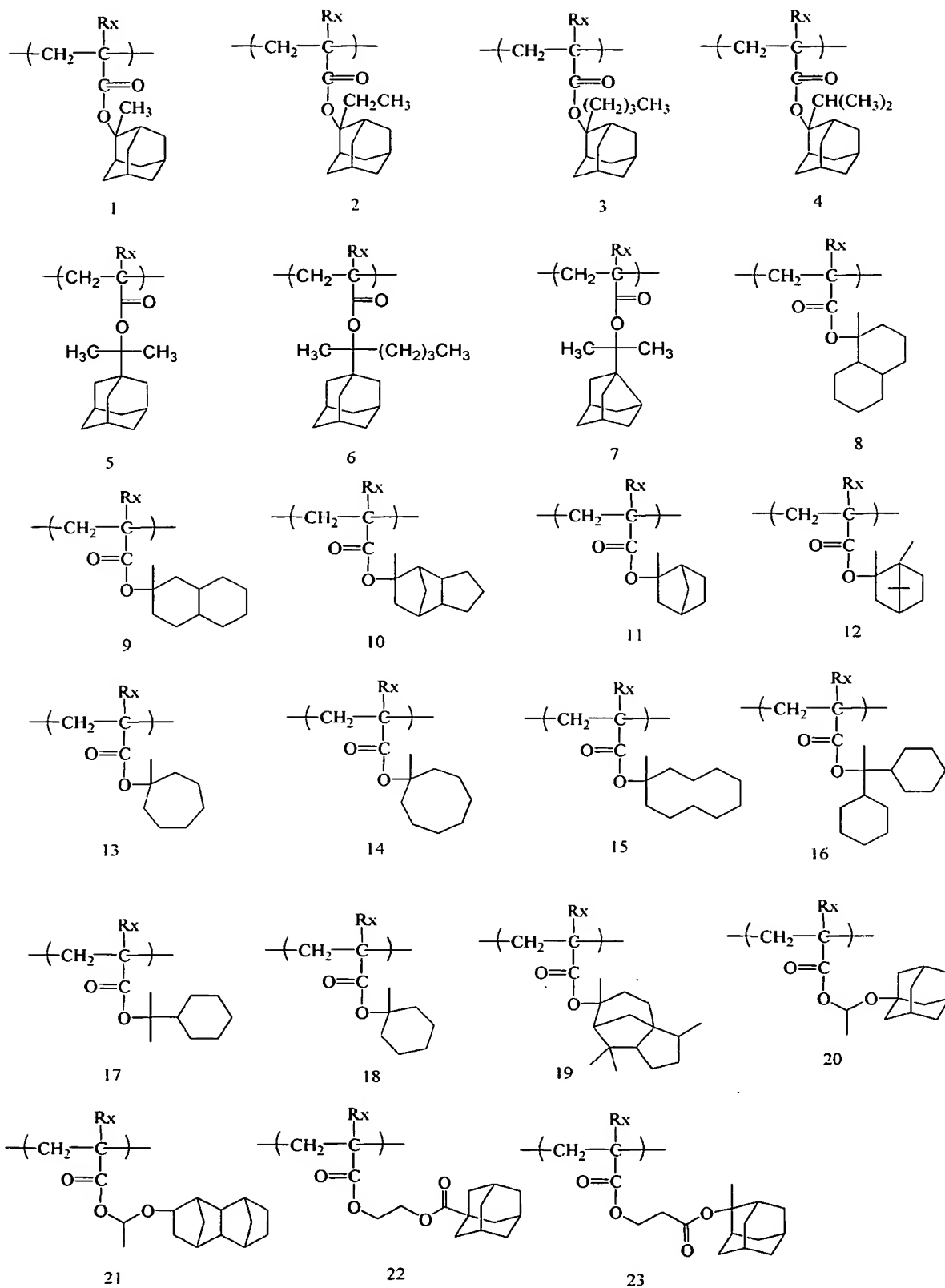
一般式 (p A) で表される繰り返し単位は、最も好ましくは、2-アルキル-2-アダマンチル (メタ) アクリレート、ジアルキル (1-アダマンチル) メチル (メタ) アクリレートによる繰り返し単位である。

【0120】

以下、一般式 (p A) で示される繰り返し単位的具体例を示す。

【0121】

【化 23】

(式中 R_x は H、C₂H₅ 又は CF₃)

【0122】

上記一般式 (II-AB) において、 R_{11}' 、 R_{12}' は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

Z' は、結合した2つの炭素原子 (C-C) を含み、置換基を有していてもよい脂環式構造を形成するための原子団を表す。

【0123】

上記 R_{11}' 、 R_{12}' におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

上記 R_{11}' 、 R_{12}' 、 $R_{21}' \sim R_{30}'$ におけるアルキル基としては、炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基である。

【0124】

上記のアルキル基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシ基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができ、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

【0125】

上記 Z' の脂環式構造を形成するための原子団は、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素の繰り返し単位を樹脂に形成する原子団であり、中でも有橋式の脂環式炭化水素の繰り返し単位を形成する有橋式脂環式構造を形成するための原子団が好ましい。

形成される脂環式炭化水素の骨格としては、一般式 (p I) ～ (p V I) に於ける $R_{11} \sim R_{25}$ の脂環式炭化水素基と同様のものが挙げられる。

【0126】

上記脂環式炭化水素の骨格には置換基を有していてもよい。そのような置換基としては、前記一般式 (II-A) あるいは (II-B) 中の $R_{13}' \sim R_{16}'$ を挙げることができる。

上記有橋式の脂環式炭化水素を有する繰り返し単位の中でも、上記一般式 (II-A) あるいは (II-B) で表される繰り返し単位が更に好ましい。

【0127】

本発明に係わる脂環炭化水素系酸分解性樹脂において、酸分解性基は、前記 $-C(=O)-X-A'-R_{17}'$ に含まれてもよいし、一般式 (II-AB) の Z' の置換基として含まれてもよい。

酸分解性基の構造としては、 $-C(=O)-X_1-R_0$ で表される。

式中、 R_0 としては、*t*-ブチル基、*t*-アミル基等の3級アルキル基、イソボロニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、3-オキソアルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリルエステル基、3-オキソシクロヘキシルエステル基、2-メチル-2-アダマンチル基、メバロニックラクトン残基等を挙げることができる。 X_1 は、上記 X と同義である。

【0128】

上記 $R_{13}' \sim R_{16}'$ におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0129】

上記 R_5 、 R_6 、 $R_{13}' \sim R_{16}'$ におけるアルキル基としては、炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基である。

【0130】

上記 R_5 、 R_6 、 $R_{13}' \sim R_{16}'$ における環状炭化水素基としては、例えば環状ア

ルキル基、有橋式炭化水素であり、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロドデカニル基等を挙げることができる。

上記R_{13'}～R_{16'}のうち少なくとも2つが結合して形成する環としては、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプタン、シクロオクタン等の炭素数5～12の環が挙げられる。

【0131】

上記R_{17'}におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。

【0132】

上記アルキル基、環状炭化水素基、アルコキシ基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシ基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基、アルキル基、環状炭化水素基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものが挙げることができ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

また、アルキル基、環状炭化水素基は、上記で挙げたものが挙げられる。

【0133】

上記A'の2価の連結基としては、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせが挙げられる。

【0134】

本発明に係る脂環炭化水素系酸分解性樹脂においては、酸の作用により分解する基は、前記一般式 (p I) ～一般式 (p VI) で示される脂環式炭化水素を含む

部分構造を有する繰り返し単位、一般式 (II-AB) で表される繰り返し単位、及び後記共重合成分の繰り返し単位のうち少なくとも 1 種の繰り返し単位に含有することができる。

【 0 1 3 5 】

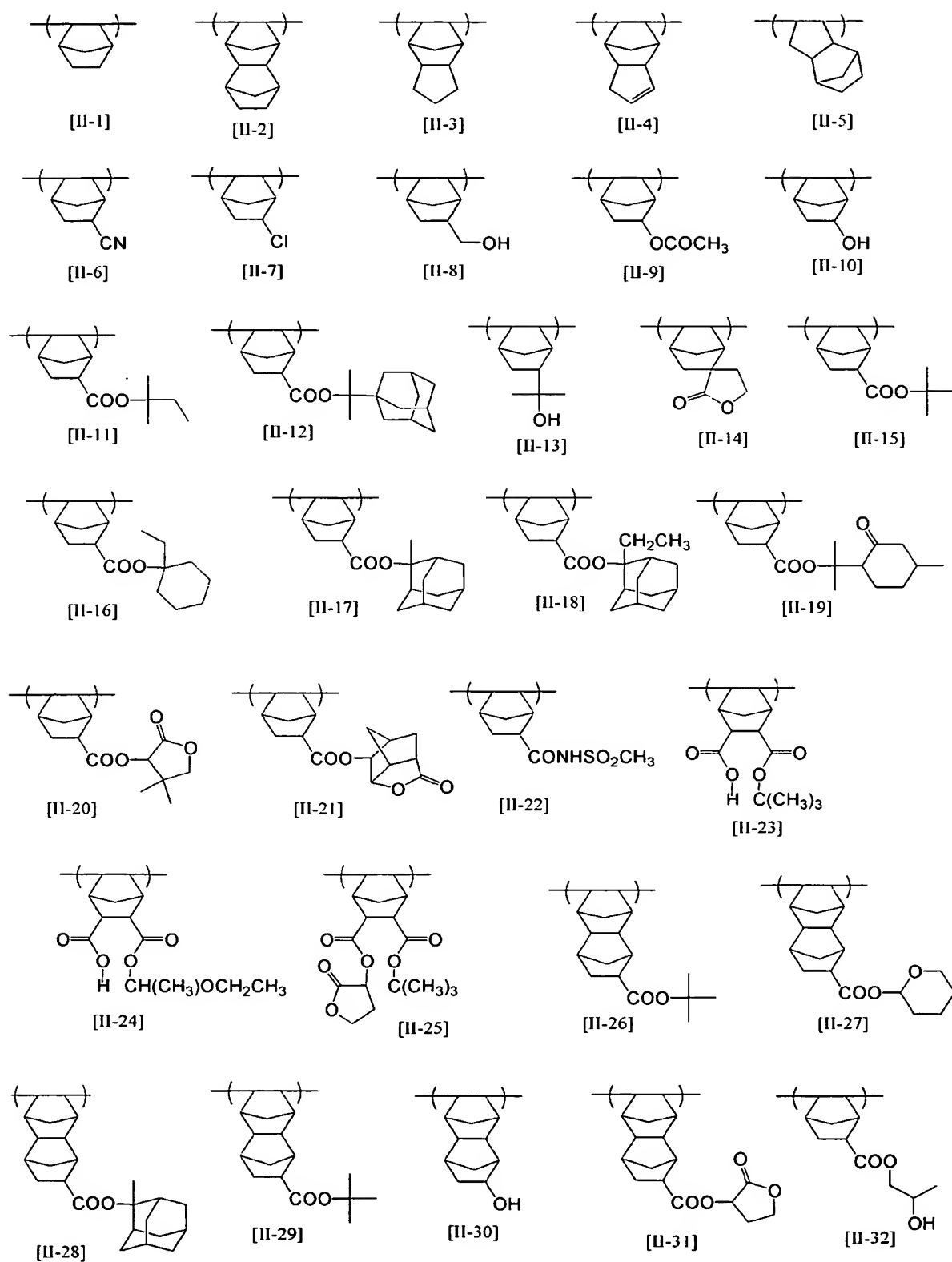
上記一般式 (II-A) あるいは一般式 (II-B) における $R_{13}' \sim R_{16}'$ の各種置換基は、上記一般式 (II-AB) における脂環式構造を形成するための原子団ないし有橋式脂環式構造を形成するための原子団 Z の置換基ともなるものである。

【 0 1 3 6 】

上記一般式 (II-A) あるいは一般式 (II-B) で表される繰り返し単位の具体例として次のものが挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【 0 1 3 7 】

【化 24】



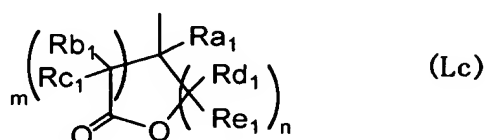
【0138】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、ラクトン基を有することが好ましく

、より好ましくは下記一般式 (Lc) 又は下記一般式 (V-1) ~ (V-5) のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位を有することであり、ラクトン構造を有する基が主鎖に直接結合していてもよい。

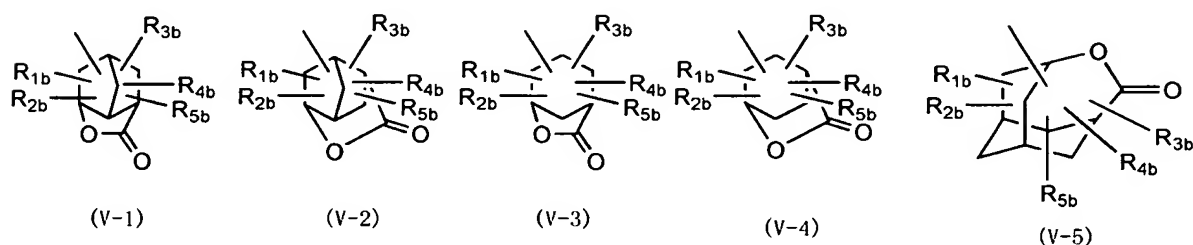
【0139】

【化25】



【0140】

【化26】



【0141】

一般式 (Lc) 中、 R_{a1} , R_{b1} , R_{c1} , R_{d1} , R_{e1} は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 m , n は各々独立に 0 ~ 3 の整数を表し、 $m+n$ は、2 以上 6 以下である。

【0142】

一般式 (V-1) ~ (V-5) において、 R_{1b} ~ R_{5b} は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニルイミノ基又はアルケニル基を表す。 R_{1b} ~ R_{5b} の内の 2 つは、結合して環を形成してもよい。

【0143】

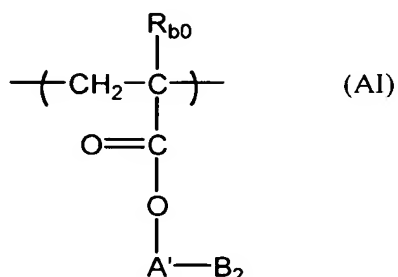
一般式 (Lc) に於ける R_{a1} ~ R_{e1} のアルキル基及び一般式 (V-1) ~ (V-5) に於ける R_{1b} ~ R_{5b} のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニルイミノ基におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。

【0144】

一般式 (Lc) 又は一般式 (V-1) ~ (V-5) のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位としては、上記一般式 (II-A) 又は (II-B) 中の $R_{13}' \sim R_{16}'$ のうち少なくとも 1 つが一般式 (Lc) 又は一般式 (V-1) ~ (V-5) で表される基を有するもの (例えば $-COOR_5$ の R_5 が一般式 (Lc) 又は一般式 (V-1) ~ (V-5) で表される基を表す)、又は下記一般式 (AI) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

【0145】

【化27】



【0146】

一般式 (AI) 中、 R_{b0} は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ~ 4 の置換もしくは非置換のアルキル基を表す。 R_{b0} のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、前記一般式 (V-1) ~ (V-5) における R_{1b} としてのアルキル基が有していてもよい好ましい置換基として先に例示したものが挙げられる。

R_{b0} のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。 R_{b0} は水素原子が好ましい。

A' は、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた 2 価の基を表す。

B_2 は、一般式 (Lc) 又は一般式 (V-1) ~ (V-5) のうちのいずれかで示される基を表す。

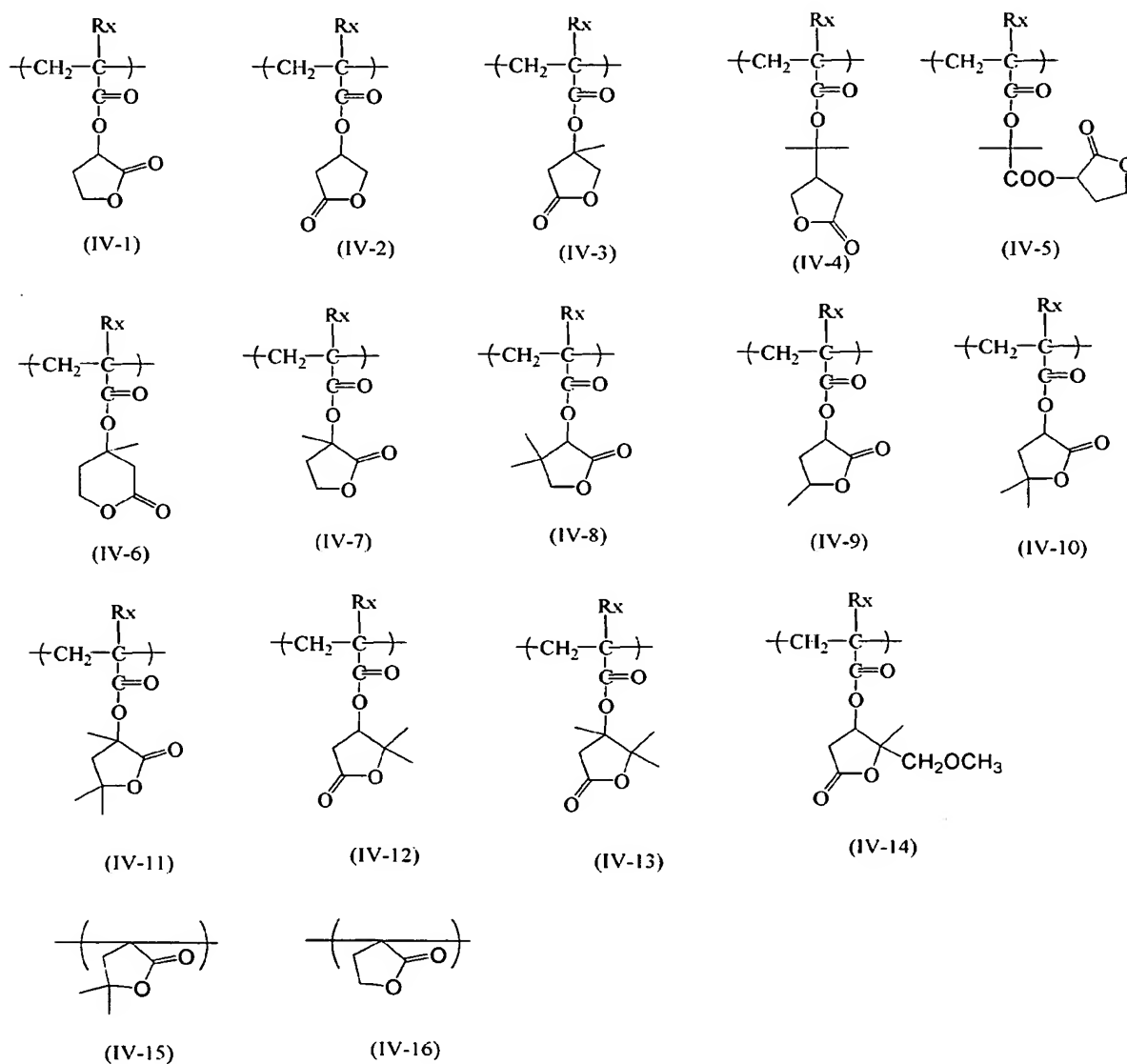
【0147】

以下に、ラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位的具体例を挙げるが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0148】

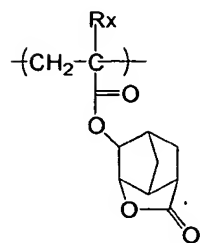
【化28】

(式中R_xはH、CH₃又はCF₃)

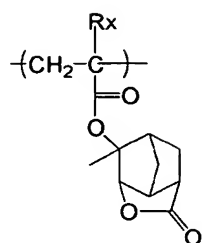


【0149】

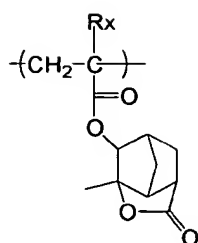
【化 29】

(式中 R_x は H、 CH_3 又は CF_3)

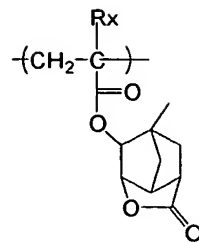
(Ib-1)



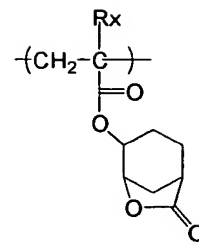
(Ib-2)



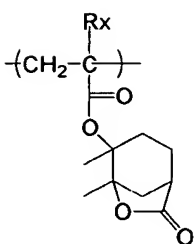
(Ib-3)



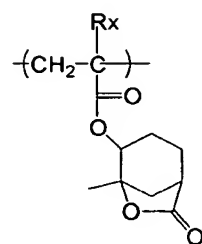
(Ib-4)



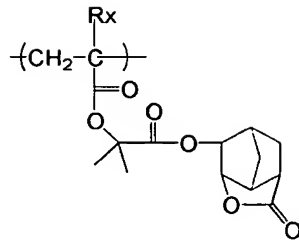
(Ib-5)



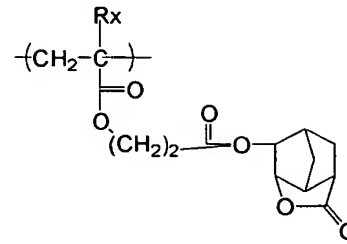
(Ib-6)



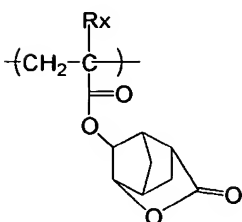
(Ib-7)



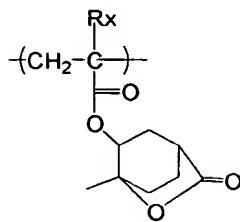
(Ib-8)



(Ib-9)



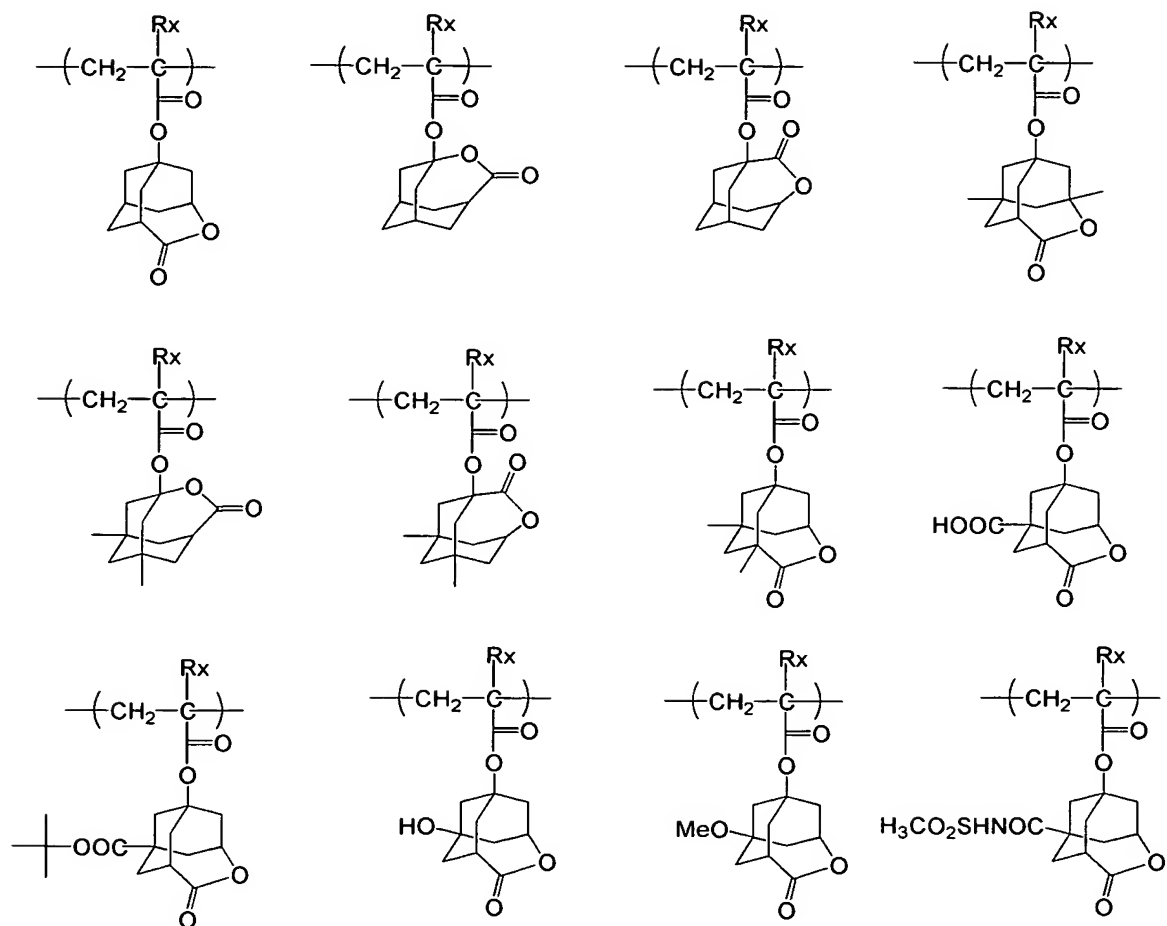
(Ib-10)



(Ib-11)

【0150】

【化 30】

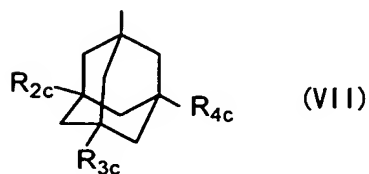
(式中 R_x は H、CH₃ 又は CF₃)

【0151】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、下記一般式 (VII) で表される基を有する繰り返し単位を含有してもよい。

【0152】

【化 31】



【0153】

一般式 (VII) 中、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ のうち少なくとも 1 つは水酸基を表す。

【0154】

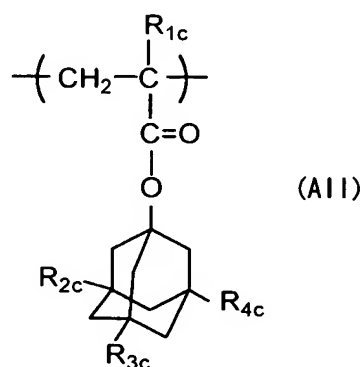
一般式 (VII) で表される基は、好ましくはジヒドロキシ体、モノヒドロキシ体であり、より好ましくはジヒドロキシ体である。

【0155】

一般式 (VII) で表される基を有する繰り返し単位としては、上記一般式 (II-A) 又は (II-B) 中の $R_{13'} \sim R_{16'}$ のうち少なくとも 1 つが上記一般式 (VI I) で表される基を有するもの (例えば $-\text{COOR}_5$ の R_5 が一般式 (V I I) で表される基を表す)、又は下記一般式 (AII) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

【0156】

【化 3 2】



【0157】

一般式 (AII) 中、 R_{1c} は、水素原子又はメチル基を表す。

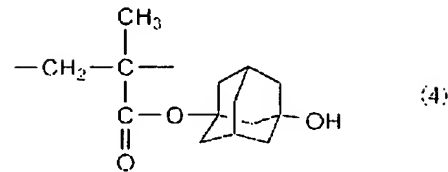
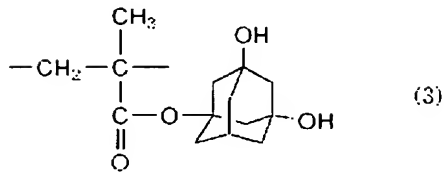
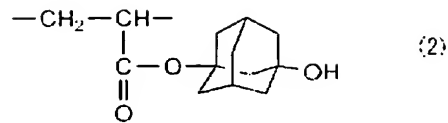
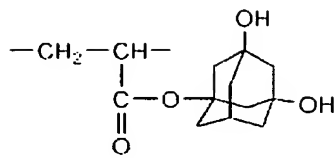
$R_{2c} \sim R_{4c}$ は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ のうち少なくとも 1 つは水酸基を表す。 $R_{2c} \sim R_{4c}$ のうちの二つが水酸基であるものが好ましい。

【0158】

以下に、一般式 (AII) で表される構造を有する繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0159】

【化33】

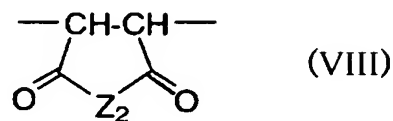


【0160】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、下記一般式 (VIII) で表される繰り返し単位を含有してもよい。

【0161】

【化34】



【0162】

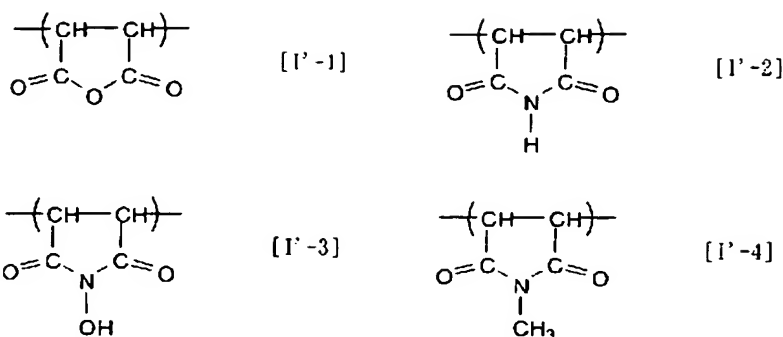
上記一般式 (VIII) に於いて、 Z_2 は、 —O— 又は $\text{—N(R}_{41}\text{)—}$ を表す。ここで R_{41} は、水素原子、水酸基、アルキル基、ハロアルキル基、又は $\text{—OSO}_2\text{—R}_{42}$ を表す。 R_{42} は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟脳残基を表す。

【0163】

上記一般式 (VIII) で表される繰り返し単位的具体例として次の [I'-1] ~ [I'-7] が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

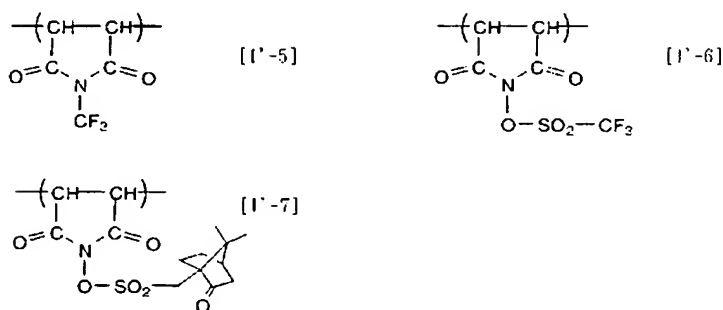
【0164】

【化 3 5】



【0165】

【化 3 6】



【0166】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を含有することができる。

【0167】

このような繰り返し構造単位としては、下記の単量体に相当する繰り返し構造単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

これにより、脂環炭化水素系酸分解性樹脂に要求される性能、特に、

- (1) 塗布溶剤に対する溶解性、
- (2) 製膜性（ガラス転移点）、
- (3) アルカリ現像性、
- (4) 膜べり（親疎水性、アルカリ可溶性基選択）、
- (5) 未露光部の基板への密着性、

(6) ドライエッチング耐性、
等の微調整が可能となる。

このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を 1 個有する化合物等を挙げることができる。

【0168】

その他にも、上記種々の繰り返し構造単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

【0169】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂において、各繰り返し構造単位の含有モル比はレジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

【0170】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂の好ましい態様としては、以下のものが挙げられる。

(1) 上記一般式 (p I) ~ (p V I) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位を含有するもの (側鎖型)

(2) 一般式 (II-AB) で表される繰り返し単位を含有するもの (主鎖型)
但し、(2) においては例えば、更に以下のものが挙げられる。

(3) 一般式 (II-AB) で表される繰り返し単位、無水マレイン酸誘導体及び (メタ) アクリレート構造を有するもの (ハイブリッド型)

【0171】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中 10 ~ 60 モル% が好ましく、より好ましくは 20 ~ 50 モル%、更に好ましくは 25 ~ 40 モル% である。

脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、一般式 (p I) ~ (p V I) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位

中 30～70 モル%が好ましく、より好ましくは 35～65 モル%、更に好ましくは 40～60 モル%である。

脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、一般式 (II-AB) で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中 10～60 モル%が好ましく、より好ましくは 15～55 モル%、更に好ましくは 20～50 モル%である。

【0172】

また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰り返し構造単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、上記一般式 (p I) ～(p V I) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し構造単位と上記一般式 (II-AB) で表される繰り返し単位の合計した総モル数に対して 99 モル%以下が好ましく、より好ましくは 90 モル%以下、さらに好ましくは 80 モル%以下である。

本発明の組成物が A r F 露光用であるとき、A r F 光への透明性の点から樹脂は芳香族基を有さないことが好ましい。

【0173】

本発明に用いる脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、常法に従って（例えばラジカル重合）合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括であるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような本発明の組成物を溶解する溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキサイドなど）を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は 20 質量%以上であり、好ましくは 30 質量%以上、さらに好ましくは 40 質量%以上である。反応温度は 10℃～150℃であり、好ましくは 30℃～120℃、さらに好ましくは 50～100℃である。

【0174】

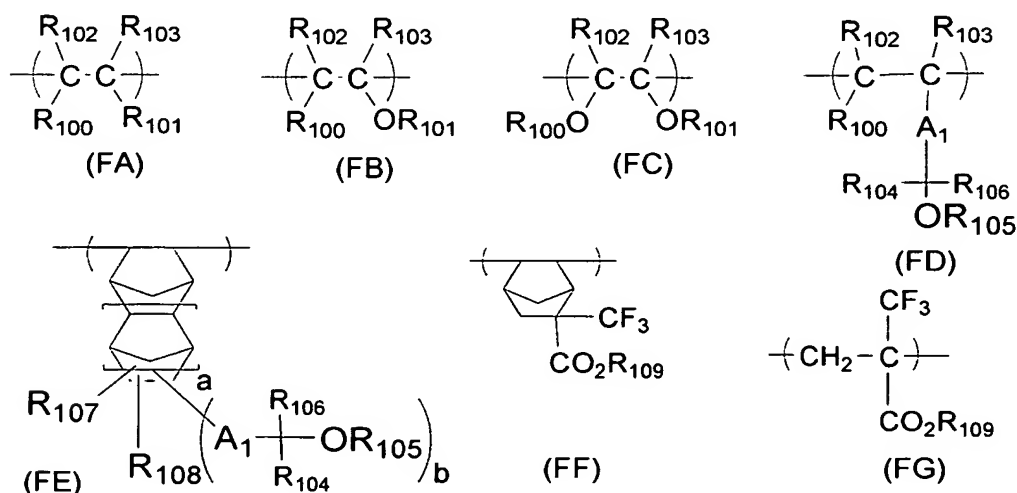
本発明のポジ型感刺激性組成物にF₂エキシマレーザー光を照射する場合に、
 (B) 成分の樹脂は、ポリマー骨格の主鎖及び／又は側鎖にフッ素原子が置換した構造を有し、且つ酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度を増大する樹脂（以下、フッ素基含有樹脂ともいう）が好ましく、さらに好ましくは1位がフッ素原子またはフロロアルキル基で置換された水酸基または1位がフッ素原子またはフロロアルキル基で置換された水酸基を酸分解基で保護した基を含有する樹脂であり、最も好ましくはヘキサフロロ-2-プロパノール構造またはヘキサフロロ-2-プロパノールの水酸基を酸分解基で保護した構造を含有する樹脂である。フッ素原子を導入することで遠紫外光、特にF₂（157nm）光に対する透明性を向上させることができる。

【0175】

(B) 酸分解性樹脂におけるフッ素基含有樹脂として、例えば、下記一般式（FA）～（FG）で示される繰り返し単位を少なくとも一つ有する樹脂を好ましく挙げることができる。

【0176】

【化37】



【0177】

前記一般式中、

R₁₀₀-R₁₀₃はそれぞれ水素原子、フッ素原子、アルキル基、フロロアルキル

基またはアリール基を表す。

R₁₀₄およびR₁₀₆はそれぞれ水素原子、フッ素原子またはフロロアルキル基であり、R₁₀₄およびR₁₀₆の少なくとも1方がフッ素原子またはフロロアルキル基である。R₁₀₄およびR₁₀₆は好ましくは両方トリフロロメチル基である。

R₁₀₅は水素原子、アルキル基、フロロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基または酸の作用により分解する基である。

A₁は単結合、2価の連結基、例えば直鎖、分岐、環状アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、-OCO-、-COO-、または-CON(R₂₄)-、およびこれらのうちの複数を含有する連結基である。R₂₄は水素原子またはアルキル基である。

R₁₀₇, R₁₀₈はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、フロロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基または酸の作用により分解する基である。

R₁₀₉は水素原子、アルキル基、フロロアルキル基、酸の作用により分解する基である。

bは、0、1又は2である。

一般式(F A) ~ (F G)で表される繰り返し単位は、一繰り返し単位あたりに少なくとも1つ、好ましくは3つ以上のフッ素原子を含む。

【0178】

上記一般式(F A) ~ (F G)において、アルキル基としては、例えば炭素数1 ~ 8個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。

シクロアルキル基としては単環型でもよく、多環型でもよい。単環型としては炭素数3 ~ 8個のものであって、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基を好ましく挙げることができる。多環型としては炭素数6 ~ 20個のものであって、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、α-ピネル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基、アンドロスタ

ニル基等を好ましく挙げることができる。但し、上記の単環又は多環のシクロアルキル基中の炭素原子が、酸素原子等のヘテロ原子に置換されていてもよい。

【0179】

フルオロアルキル基としては、例えば炭素数4～12個のものであって、具体的にはパーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロオクチルエチル基、パーフルオロドデシル基等を好ましくあげることができる。

ハロアルキル基としては、例えば炭素数1～4個のハロアルキル基であって、具体的にはクロロメチル基、クロロエチル基、クロロプロピル基、クロロブチル基、ブロモメチル基、ブロモエチル基等を好ましく挙げることができる。

【0180】

アリール基としては、例えば炭素数6～15個のアリール基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、9, 10-ジメトキシアントリル基等を好ましく挙げることができる。

アラルキル基としては、例えば炭素数7～12個のアラルキル基であって、具体的には、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を好ましく挙げることができる。

アルケニル基としては、例えば炭素数2～8個のアルケニル基であって、具体的には、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基を好ましく挙げることができる。

【0181】

アルコキシ基としては、例えば炭素数1～8個のアルコキシ基であって、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*s*o*-プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、アリルオキシ基、オクトキシ基等を好ましく挙げることができる。

アシル基としては、例えば炭素数1～10個のアシル基であって、具体的には、ホルミル基、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ピバロイル基、オクタノイル基、ベンゾイル基等を好ましく挙げることができる。

アシロキシ基としては、炭素数 2 ～ 12 個のアシロキシ基が好ましく、例えばアセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等を挙げることができる。

アルキニル基としては、炭素数 2 ～ 5 のアルキニル基が好ましく、例えばエチニル基、プロピニル基、ブチニル基等を挙げることができる。

アルコキシカルボニル基としては、i-プロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、t-アミロキシカルボニル基、1-メチル-1-シクロヘキシルオキシカルボニル基等、好ましくは 2 級、より好ましくは 3 級のアルコキシカルボニル基が挙げられる。

ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0182】

アルキレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数 1 ～ 8 個のものが挙げられる。

アルケニレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいエテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等の炭素数 2 ～ 6 個のものが挙げられる。

シクロアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数 5 ～ 8 個のものが挙げられる。

アリーレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等の炭素数 6 ～ 15 個のものが挙げられる。

【0183】

またこれらの基は置換基を有していてもよく、置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の活性水素を有するものや、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、チオエーテル基、アシル基（アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基等）、アシロキシ基（アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、アルコキシカルボニル基（メト

キシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等)、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

ここで、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基は上記で示したものが挙げられるが、アルキル基は、更にフッ素原子、シクロアルキル基で置換されていてもよい。

【0184】

本発明のフッ素基含有樹脂に含まれる、酸の作用により分解しアルカリ可溶性を示す基としては、例えば $-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-O-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、 $-O-COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-O-C(R_{01})(R_{02})COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-COO-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 等が挙げられる。

$R_{36} \sim R_{39}$ は、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表し、 R_{01} 、 R_{02} は、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

【0185】

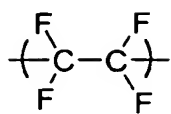
好ましい具体例としては、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、1-アルキル-1-シクロヘキシル基、2-アルキル-2-アダマンチル基、2-アダマンチル-2-プロピル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-プロピル基等の3級アルキル基のエーテル基又はエステル基、1-アルコキシ-1-エトキシ基、テトラヒドロピラニル基等のアセタール基又はアセタールエステル基、*t*-アルキルカーボネート基、*t*-アルキルカルボニルメトキシ基等が好ましく挙げられる。

【0186】

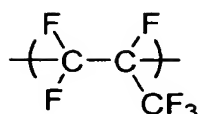
以下に一般式 (FA) ~ (FG) で表される繰り返し構造単位的具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0187】

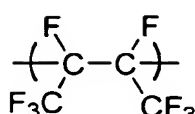
【化 38】



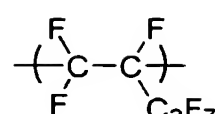
(F-1)



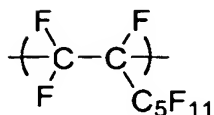
(F-2)



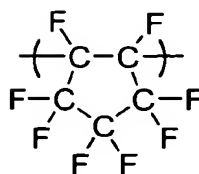
(F-3)



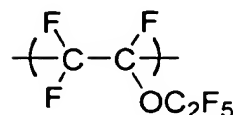
(F-4)



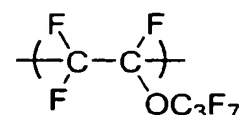
(F-5)



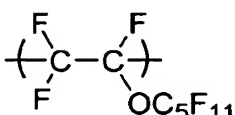
(F-6)



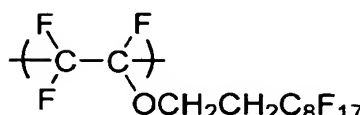
(F-7)



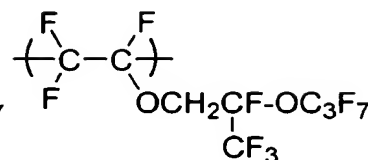
(F-8)



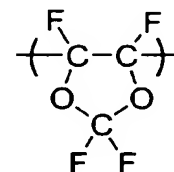
(F-9)



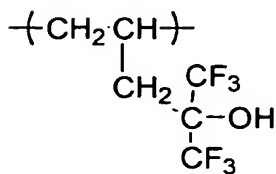
(F-10)



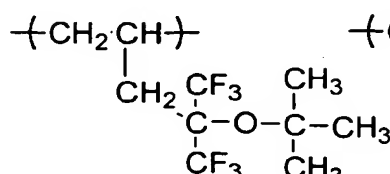
(F-11)



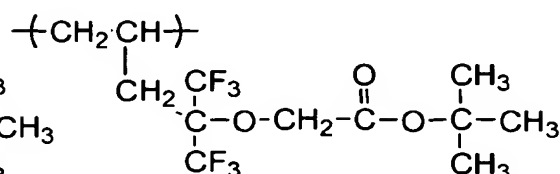
(F-12)



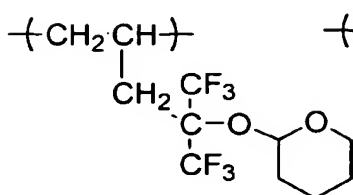
(F-13)



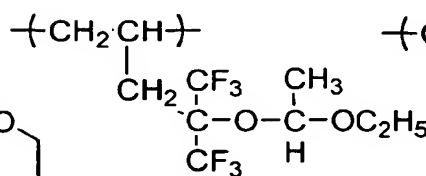
(F-14)



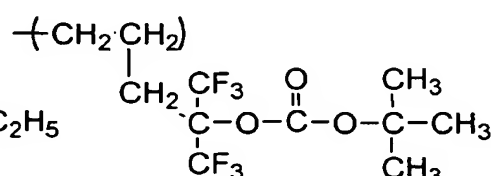
(F-15)



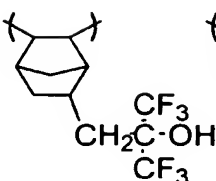
(F-16)



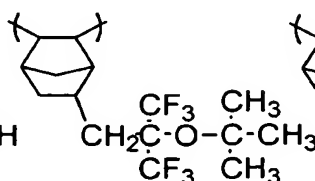
(F-17)



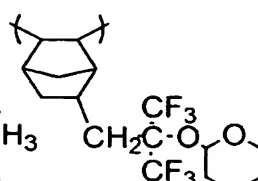
(F-18)



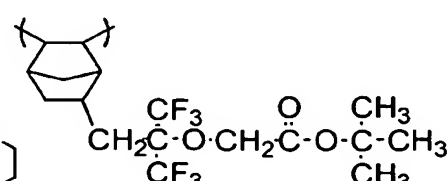
(F-19)



(F-20)



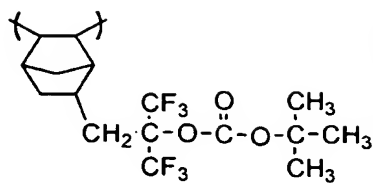
(F-21)



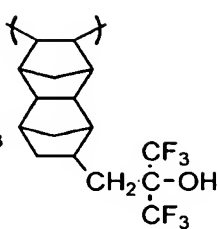
(F-22)

【0188】

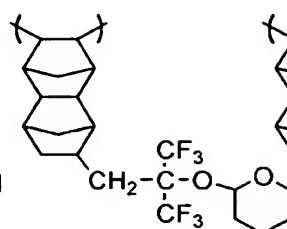
【化 3 9】



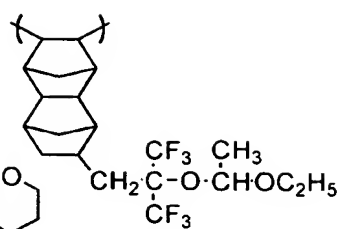
(F-23)



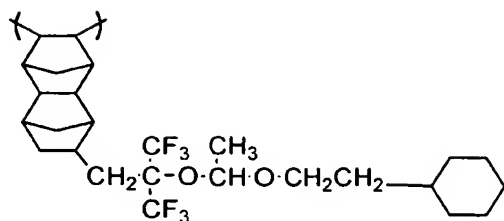
(F-24)



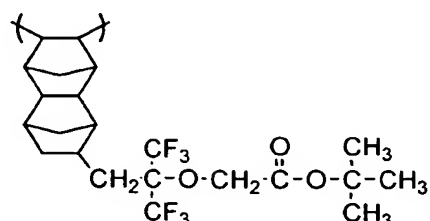
(F-25)



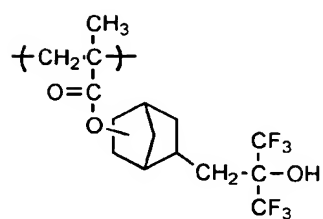
(F-26)



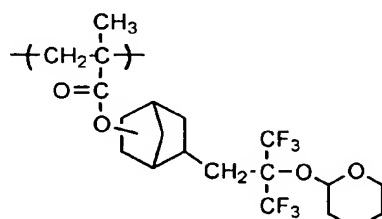
(F-27)



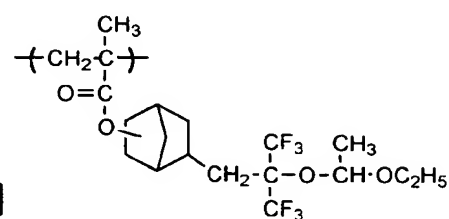
(F-28)



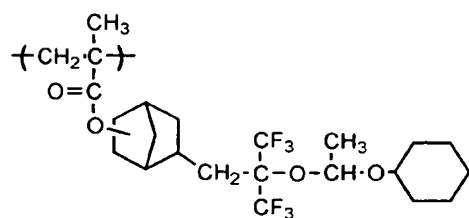
(F-29)



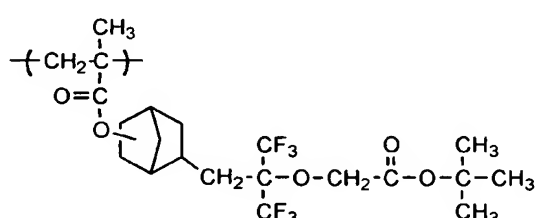
(F-30)



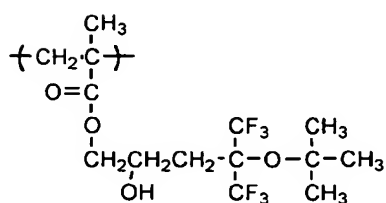
(F-31)



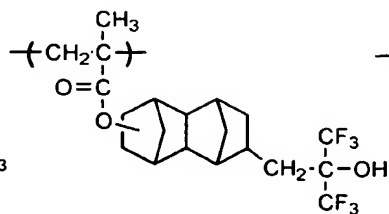
(F-32)



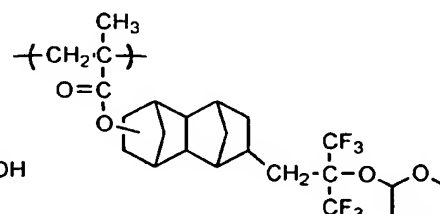
(F-33)



(F-34)



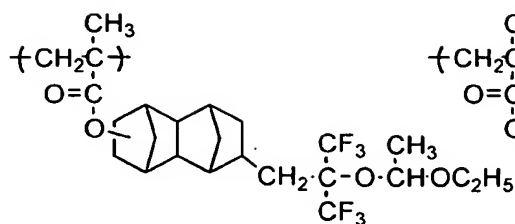
(F-35)



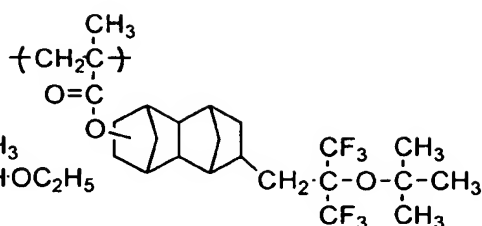
(F-36)

【 0 1 8 9 】

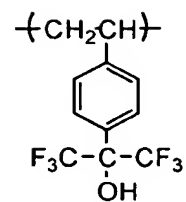
【化 40】



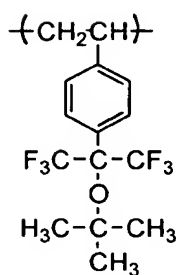
(F-37)



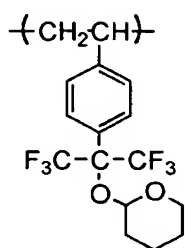
(F-38)



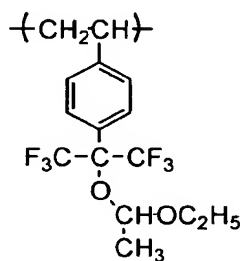
(F-39)



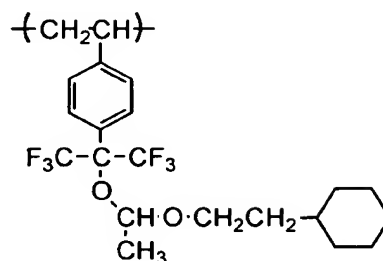
(F-40)



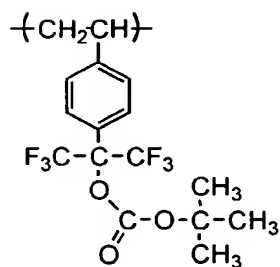
(F-41)



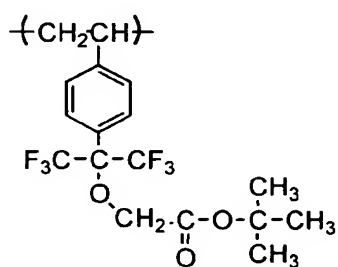
(F-42)



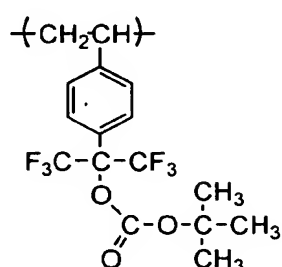
(F-43)



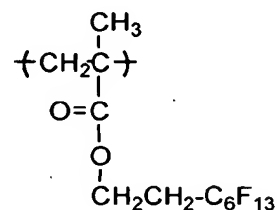
(F-44)



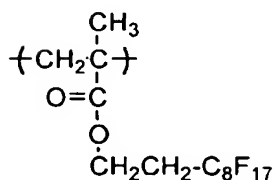
(F-45)



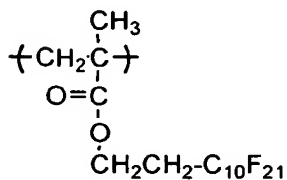
(F-46)



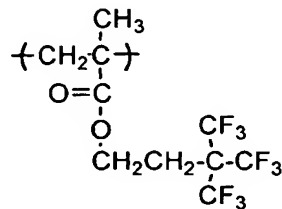
(F-47)



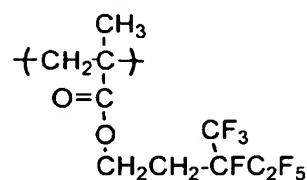
(F-48)



(F-49)



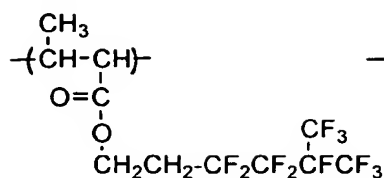
(F-50)



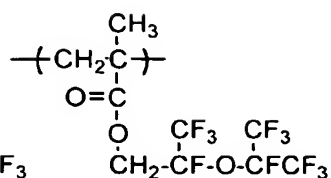
(F-51)

【0190】

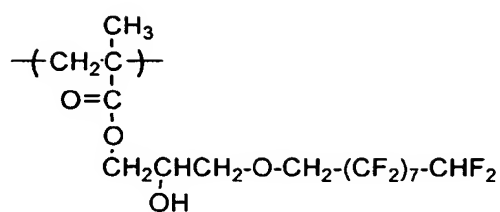
【化 4 1】



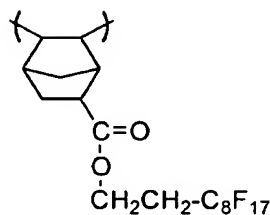
(F-52)



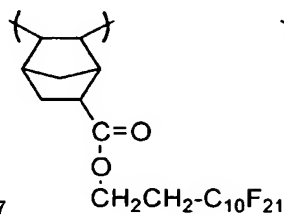
(F-53)



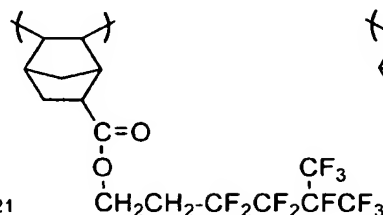
(F-54)



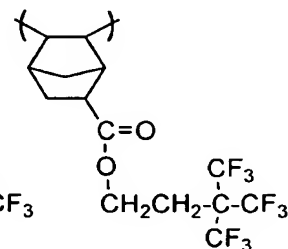
(F-55)



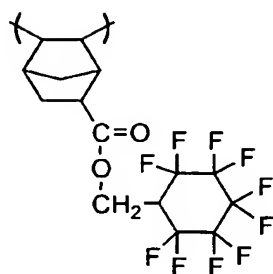
(F-56)



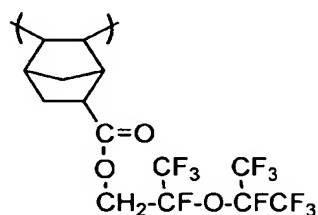
(F-57)



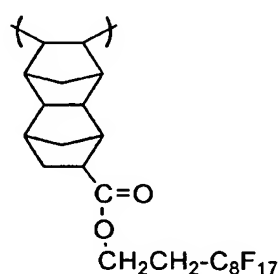
(F-58)



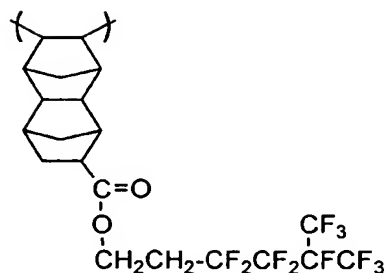
(F-59)



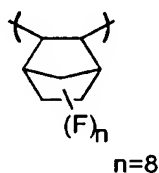
(F-60)



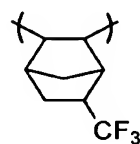
(F-61)



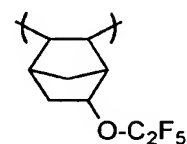
(F-62)



(F-63)



(F-64)



(F-65)

【0191】

一般式 (F A) ~ (F G) で示される繰り返し単位の含量の合計は、樹脂を構成する全繰り返し単位に対して、一般的に 10 ~ 80 モル%、好ましくは 30 ~ 70 モル%、更に好ましくは 35 ~ 65 モル% の範囲で使用される。

【0192】

本発明(B)の樹脂は、上記のような繰り返し構造単位以外にも、更に本発明のレジストの性能を向上させる目的で、他の重合性モノマーを共重合させてもよい。

【0193】

使用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、上記以外のアクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

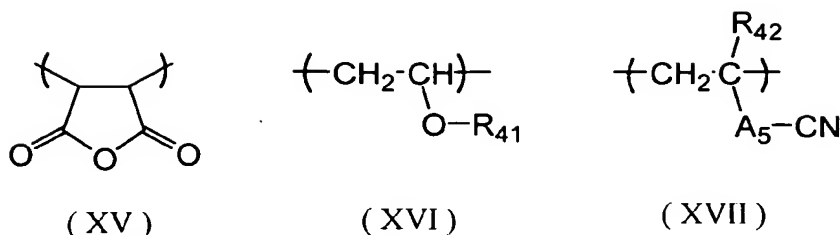
【0194】

このようなフッ素含有樹脂には、ドライエッチング耐性向上、アルカリ可溶性調節、基板密着性向上などの観点から、前記フッ素原子を有する繰り返し単位の他に共重合成分として他の繰り返し単位を含有することが好ましい。他の繰り返し単位として好ましいものとしては：

- 1) 前記一般式 (p I) ~ (p V I) 及び (I I - A B) に示す脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位。具体的には前記 1 ~ 23 の繰り返し単位および [I I - 1] ~ [I I - 32] の繰り返し単位。好ましくは上記具体例 1 ~ 23 のうち R_x が C F₃ のものである。
- 2) 前記一般式 (L c) 及び (V - 1) ~ (V - 5) に示すラクトン構造を有する繰り返し単位。具体的には前記 (I V - 1) ~ (I V - 16) の繰り返し単位および (I b - 1) ~ (I b - 11) の繰り返し単位。
- 3) 無水マレイン酸、ビニルエーテルまたはシアノ基を有するビニル化合物から由来される下記一般式 (X V) (X V I) (X V I I)、具体的には (C - 1) ~ (C - 15) に挙げられる繰り返し単位が挙げられる。これら他の繰り返し単位中にはフッ素原子を含んでいてもいなくてもよい。

【0195】

【化 4 2】



【0196】

式中、 R_{41} はアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

R_{42} は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

A_5 は単結合、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-O-CO-R_{22}-$ 、 $-CO-O-R_{23}-$ 、 $-CO-N(R_{24})-R_{25}-$ を表す。

R_{22} 、 R_{23} 、 R_{25} は同じでも異なってもよく、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有してもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。

R_{24} は水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

n は0又は1を表し、 x 、 y 、 z は0～4の整数を表す。

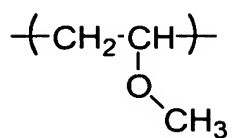
ここで、各置換基の例は、前記一般式(F A)～(F G)の置換基と同様のものがあげられる。

【0197】

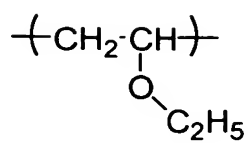
また一般式(XVI)～(XVII)で表される繰り返し構造単位の実例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0198】

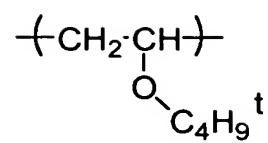
【化 4 3】



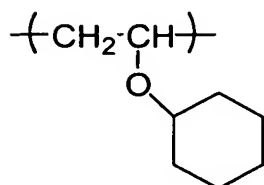
(C-1)



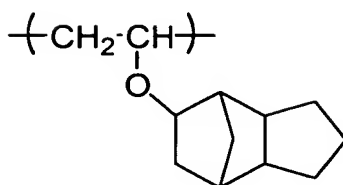
(C-2)



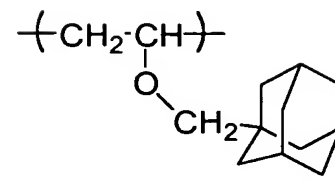
(C-3)



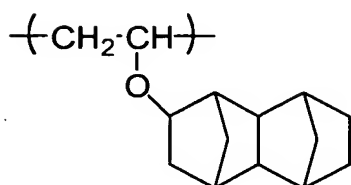
(C-4)



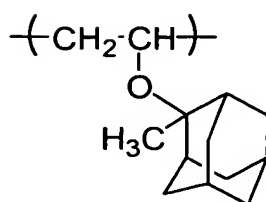
(C-5)



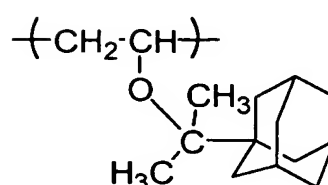
(C-6)



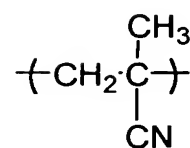
(C-7)



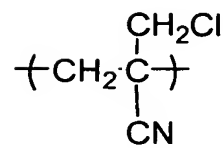
(C-8)



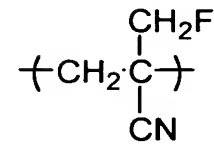
(C-9)



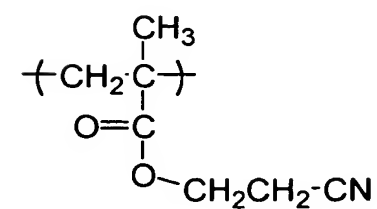
(C-10)



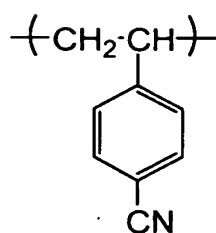
(C-11)



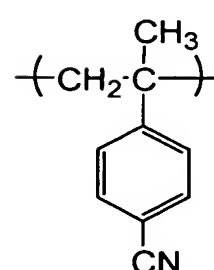
(C-12)



(C-13)



(C-14)



(C-15)

【0199】

一般式 (XV) ~ (XVII) で表される繰り返し単位等その他繰り返し単位の含量は、樹脂を構成する全繰り返し単位に対して、一般的に 0 ~ 70 モル%、好ましくは 10 ~ 60 モル%、更に好ましくは 20 ~ 50 モル%の範囲で使用される。

【0200】

(B) 酸分解性樹脂としてのフッ素基含有樹脂は酸分解性基をいかなる繰り返し単位に含んでいてもよい。

酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位に対して、10 ~ 70 モル%が好ましく、より好ましくは 20 ~ 60 モル%、更に好ましくは 30 ~ 60 モル%である。

【0201】

フッ素基含有樹脂は、脂環炭化水素系酸分解性樹脂とはほぼ同様にラジカル重合によって合成することができる。

【0202】

本発明に係る (B) 成分の樹脂の重量平均分子量は、GPC 法によりポリスチレン換算値として、好ましくは 1,000 ~ 200,000 である。重量平均分子量が 1,000 未満では耐熱性やドライエッチング耐性の劣化が見られるため余り好ましくなく、200,000 を越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化するなど余り好ましくない結果を生じる。

【0203】

本発明の感刺激性組成物において、本発明に係わる (B) 成分の樹脂の組成物全体中の配合量は、全固形分中 40 ~ 99.99 質量%が好ましく、より好ましくは 50 ~ 99.97 質量%である。

【0204】

(3) (C) 酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する、分子量 3000 以下の溶解阻止化合物 (以下、「(C) 成分」或いは「溶解阻止化合物」ともいう)

(C) 酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する、分子量 3000 以下の溶解阻止化合物としては、220 nm 以下の透過性を低下させ

ないため、Proceeding of SPIE, 2724, 355 (1996)に記載されている酸分解性基を含むコール酸誘導体の様な、酸分解性基を含有する脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。酸分解性基、脂環式構造としては、上記脂環炭化水素系酸分解性樹脂のところで説明したものと同様のものが挙げられる。

本発明の感刺激性組成物を KrF エキシマレーザーで露光するか、或いは電子線で照射する場合には、フェノール化合物のフェノール性水酸基を酸分解基で置換した構造を含有するものが好ましい。フェノール化合物としてはフェノール骨格を 1～9 個含有するものが好ましく、さらに好ましくは 2～6 個含有するものである。

本発明における溶解阻止化合物の分子量は、3000 以下であり、好ましくは 300～3000、更に好ましくは 500～2500 である。

【0205】

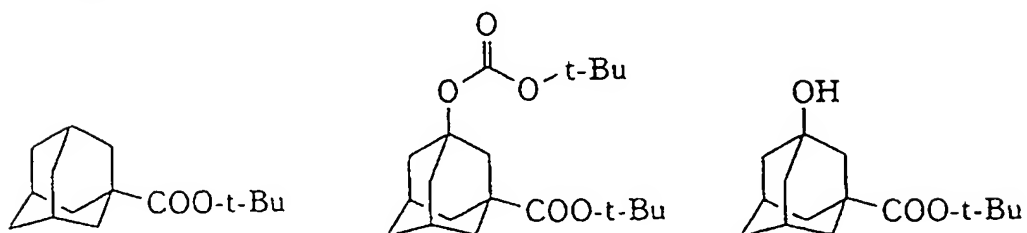
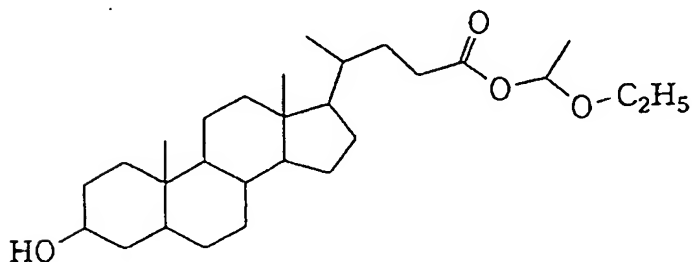
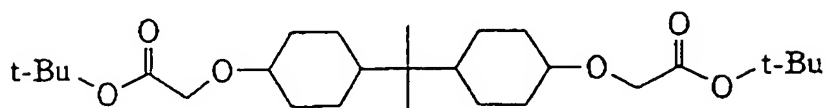
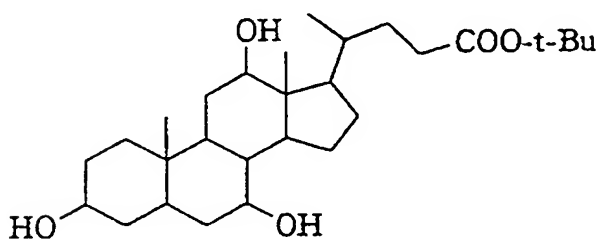
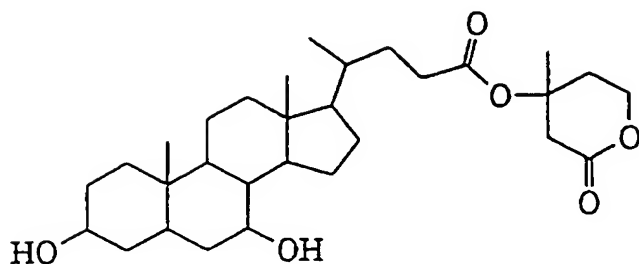
溶解阻止化合物の添加量は、感刺激性組成物の固形分に対し、好ましくは 3～50 質量%であり、より好ましくは 5～40 質量%である。

【0206】

以下に溶解阻止化合物の具体例を示すが、これらに限定されない。

【0207】

【化 4 4】



【0208】

(4) (D) アルカリ現像液に可溶な樹脂（以下、「(D) 成分」あるいは「アルカリ可溶性樹脂」ともいう）

アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモ

ニウムハイドロオキシド (TMAH) で測定 (23℃) して 20 Å/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは 200 Å/秒以上のものである (Å はオングストローム)。

【0209】

本発明に用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン-ピロガロール樹脂、o-ポリヒドロキシスチレン、m-ポリヒドロキシスチレン、p-ポリヒドロキシスチレン、水素化ポリヒドロキシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、o/p-及びm/p-ヒドロキシスチレン共重合体、ポリヒドロキシスチレンの水酸基に対する一部O-アルキル化物 (例えば、5~30モル%のO-メチル化物、O-(1-メトキシ)エチル化物、O-(1-エトキシ)エチル化物、O-2-テトラヒドロピラニル化物、O-(t-ブトキシカルボニル)メチル化物等) もしくはO-アシル化物 (例えば、5~30モル%のo-アセチル化物、O-(t-ブトキシ)カルボニル化物等)、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体、ポリビニルアルコール誘導体を挙げることができ、これらに限定されるものではない。

【0210】

特に好ましいアルカリ可溶性樹脂はノボラック樹脂及びo-ポリヒドロキシスチレン、m-ポリヒドロキシスチレン、p-ポリヒドロキシスチレン及びこれらの共重合体、アルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの一部O-アルキル化、もしくはO-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体である。

該ノボラック樹脂は所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。

【0211】

また、アルカリ溶解性樹脂の重量平均分子量は、2000以上、好ましくは5000~200000、より好ましくは5000~100000である。

【0212】

ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

本発明におけるこれらの (D) アルカリ可溶性樹脂は 2 種類以上組み合わせて使用してもよい。

アルカリ可溶性樹脂の使用量は、感刺激性組成物の全組成物の固形分に対し、40～97 質量%、好ましくは 60～90 質量%である。

【0213】

(5) (E) 酸の作用により上記アルカリ可溶性樹脂と架橋する酸架橋剤（以下「(E) 成分」或いは「架橋剤」ともいう）

本発明のネガ型感刺激性組成物には、架橋剤が使用される。

架橋剤としては酸の作用によりアルカリ現像液に可溶な樹脂を架橋する化合物であればいずれも用いることができるが、以下の (1)～(3) が好ましい。

(1) フェノール誘導体のヒドロキシメチル体、アルコキシメチル体、アシルオキシメチル体。

(2) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、N-アシルオキシメチル基を有する化合物。

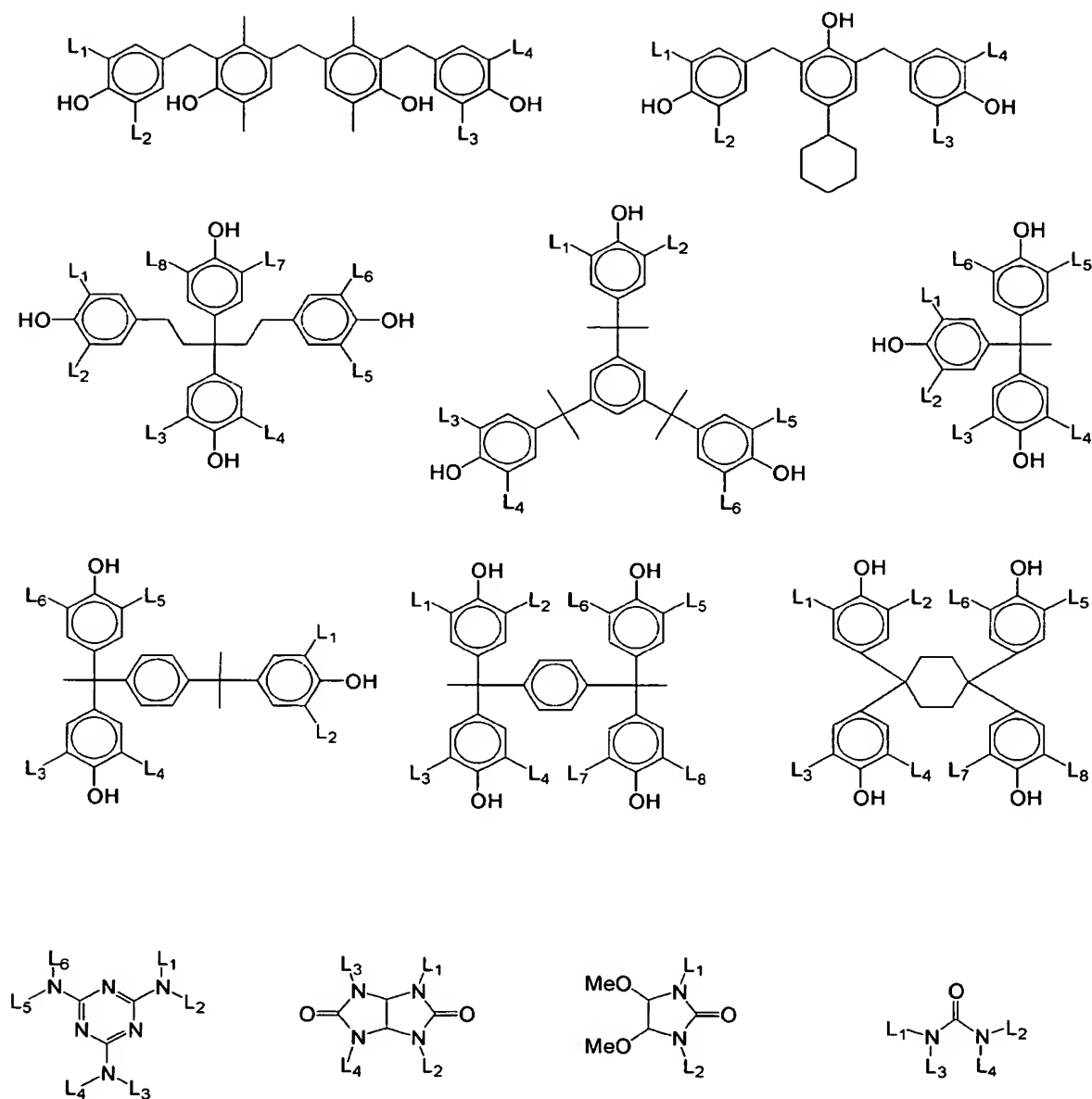
(3) エポキシ基を有する化合物。

アルコキシメチル基としては炭素数 6 個以下、アシルオキシメチル基としては炭素数 6 個以下が好ましい。

これらの架橋剤の内、特に好ましいものを以下に挙げる。

【0214】

【化 4 5】



【0215】

(式中、L¹～L⁸は、同じであっても異なってもよく、水素原子、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基又は炭素数1～6個のアルキル基を示す。)

【0216】

架橋剤は、感刺激性組成物の固形分中、通常3～70質量%、好ましくは5～50質量%の添加量で用いられる。

【0217】

<その他の成分>

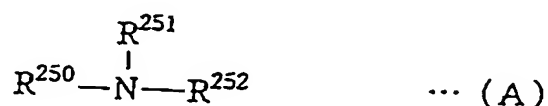
(6) (F) 塩基性化合物

本発明の感刺激性組成物は、露光から加熱までの経時による性能変化を低減するために、(F) 塩基性化合物を含有することが好ましい。

好ましい構造として、下記式 (A) ~ (E) で示される構造を挙げることができる。

【0218】

【化46】



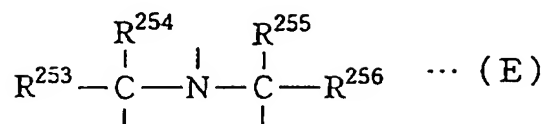
【0219】

ここでR²⁵⁰、R²⁵¹及びR²⁵²は、各々独立に、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20アミノアルキル基、炭素数1~20のヒドロキシアルキル基又は炭素数6~20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここでR²⁵⁰とR²⁵¹は互いに結合して環を形成してもよい。

また、これらはアルキル鎖中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を含んでも良い。

【0220】

【化 4 7】



【0 2 2 1】

(式中、R²⁵³、R²⁵⁴、R²⁵⁵及びR²⁵⁶は、各々独立に、炭素数1～6のアルキル基を示す)。

【0 2 2 2】

好ましい化合物として、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラズリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルホリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン、置換もしくは未置換のピペリジンを挙げることができ、更に好ましい化合物として、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造、トリアルキルアミン構造、アニリン構造又はピリジン構造を有する化合物、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体等を挙げることができる。

【0 2 2 3】

イミダゾール構造を有する化合物としてはイミダゾール、2、4、5-トリフェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール等があげられる。ジアザビシクロ構造を有する化合物としては1、4-ジアザビシクロ[2，2，2]オクタン、1、5-ジアザビシクロ[4，3，0]ノナ-5-エン、1、8-ジアザビシクロ[5，4，0]ウンデカ-7-エンなどがあげられる。オニウムヒドロキシド構造

を有する化合物としてはトリアリールスルホニウムヒドロキシド、フェナシルスルホニウムヒドロキシド、2-オキソアルキル基を有するスルホニウムヒドロキシド、具体的にはトリフェニルスルホニウムヒドロキシド、トリス（*t*-ブチルフェニル）スルホニウムヒドロキシド、ビス（*t*-ブチルフェニル）ヨードニウムヒドロキシド、フェナシルチオフェニウムヒドロキシド、2-オキソプロピルチオフェニウムヒドロキシドなどがあげられる。オニウムカルボキシレート構造を有する化合物としてはオニウムヒドロキシド構造を有する化合物のアニオン部がカルボキシレートになったものであり、例えばアセテート、アダマンタン-1-カルボキシレート、パーフロロアルキルカルボキシレート等があげられる。トリアルキルアミン構造を有する化合物としては、トリ（*n*-ブチル）アミン、トリ（*n*-オクチル）アミン等を挙げることができる。アニリン化合物としては、2, 6-ジイソプロピルアニリン、N, N-ジメチルアニリン等を挙げることができる。水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリス（メトキシエトキシエチル）アミン等を挙げることができる。水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体としては、N, N-ビス（ヒドロキシエチル）アニリン等を挙げることができる。

【0224】

これらの塩基性化合物は、単独であるいは2種以上で用いられる。塩基性化合物の使用量は、感刺激性組成物の固形分を基準として、通常0.001～10重量%、好ましくは0.01～5重量%である。

0.001重量%未満では上記塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0225】

(7) (G) フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤

本発明の感刺激性組成物は、更に、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤（フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤）のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。

本発明の感刺激性組成物がフッ素及び／又はシリコン系界面活性剤とを含有することにより、250 nm以下、特に220 nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

これらのフッ素及び／又はシリコン系界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、特開2002-277862号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0226】

また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)もしくはオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開2002-90991号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート及び／又は（ポリ（オキシアルキレン））メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ（オキシアルキレン）基としては、ポリ（オキシエチレン）基、ポリ（オキシプロピレン）基、ポリ（オキシブチレン）基などが挙げられ、また、ポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体）やポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体）基など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる2種以上の（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）などを同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。

例えば、市販の界面活性剤として、メガファック F178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472（大日本インキ化学工業（株）製）を挙げることができる。さらに、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、などを挙げることができる。

【0227】

フッ素及び／又はシリコン系界面活性剤の使用量は、感刺激性組成物全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは0.0001～2質量%、より好ましくは0.001～1質量%である。

【0228】

(8) (H) 有機溶剤

本発明の感刺激性組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤に溶解して用いる。

使用し得る有機溶剤としては、例えば、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。

【0229】

本発明において、有機溶剤としては、単独で用いても混合して用いても良いが、構造中に水酸基を含有する溶剤と、水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を使用することが好ましい。これによりレジスト液保存時のパーティクル発生を軽減することができる。

水酸基を含有する溶剤としては、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸エチル等を挙げることができ、これらの内でプロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチルが特に好ましい。

水酸基を含有しない溶剤としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができ、これらの内で、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢

酸ブチルが特に好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノンが最も好ましい。

【0230】

水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤との混合比（質量）は、1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、更に好ましくは20/80～60/40である。水酸基を含有しない溶剤を50質量%以上含有する混合溶剤が塗布均一性の点で特に好ましい。

【0231】

<その他の添加剤>

本発明の感刺激性組成物には、必要に応じてさらに染料、可塑剤、上記（G）成分以外の界面活性剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

本発明で利用できる現像液に対する溶解促進性化合物は、フェノール性OH基を2個以上、又はカルボキシ基を1個以上有する分子量1,000以下の低分子化合物である。カルボキシ基を有する場合は脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。

これら溶解促進性化合物の好ましい添加量は、（B）成分の樹脂又は（D）成分の樹脂に対して2～50質量%であり、さらに好ましくは5～30質量%である。50質量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

【0232】

このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938、特開平2-28531、米国特許第4916210、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者において容易に合成することができる。

カルボキシル基を有する脂環族、又は脂肪族化合物の具体例としてはコール酸、デオキシコール酸、リトコール酸などのステロイド構造を有するカルボン酸誘導体、アダマンタンカルボン酸誘導体、アダマンタンジカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などが挙げられるがこれらに限定

されるものではない。

【0233】

本発明においては、上記（G）フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタン脂肪族エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪族エステル類等のノニオン系界面活性剤を挙げることができる。

これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0234】

《使用方法》

本発明の感刺激性組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤、好ましくは前記混合溶剤に溶解し、次のように所定の支持体上に塗布して用いる。

例えば、感刺激性組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布する。

塗布後、所定のマスクを通して活性光線、放射線を照射し、ベークを行い現像する。このようにすると、良好なパターンを得ることができる。活性光線としては、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、X線、電子線等を挙げることができるが、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下の波長の遠紫外光、具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F₂エキシマレーザー（157nm）、X線、電子ビーム等であり、ArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザーが最も好ましい。尚、本発明に於いては、X線、電子線も活性光線に含めるものとする。

【0235】

現像工程では、アルカリ現像液を次のように用いる。レジスト組成物のアルカリ現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチ

ルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

さらに、上記アルカリ現像液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常 0.1~20 質量%である。

アルカリ現像液の pH は、通常 10.0~15.0 である。

【0236】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0237】

<化合物 (A) の合成例>

合成例 1 (化合物 (I-1) の合成)

1-アダマンチルブロモメチルケトン 15.4 g とテトラヒドロチオフェン 7.9 g をアセトニトリル 100 ml に溶解させ、室温で 4 時間反応させた。析出した粉体をろ取、アセトニトリルで洗浄すると 2-(1-アダマンチル)-2-オキソエチルテトラヒドロチオフェニウムブロミド 7.5 g が得られた。

2-(1-アダマンチル)-2-オキソエチルテトラヒドロチオフェニウムブロミド 7.5 g をメタノール 200 ml に溶解させ、これにノナフロブタンサルホン酸カリウム 7.7 g を水/アセトニトリル混合液に溶解させたものを加えた。この溶液を濃縮し、得られた粉体を水洗し粗生成物を得た。これをアセトン 80 ml / 蒸留水 80 ml から再結晶すると化合物 (I-1) が 10 g 得られた。

300 MHz ^1H -NMR (DMSO-*d*6)

δ 1.6~2.1 (m, 15 H)、 δ 2.05~2.3 (m, 4 H)、 δ 3.

3 ~ 3.6 (m, 4H)、 δ 4.8 (s, 2H)

【0238】

合成例 2 (化合物 (I-2) の合成)

ノナフロブタンスルホン酸カリウムをトリフロロメタンスルホン酸ナトリウムに変えた以外は合成例 1 と同様の手法を用いて化合物 (I-2) を合成した。

【0239】

合成例 3 (化合物 (I-3) の合成)

ノナフロブタンスルホン酸カリウムをパーフロロオクタンスルホン酸カリウムに変えた以外は合成例 1 と同様の手法を用いて化合物 (I-3) を合成した。

【0240】

合成例 4 (化合物 (I-4) の合成)

ノナフロブタンスルホン酸カリウムをペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウムに変えた以外は合成例 1 と同様の手法を用いて化合物 (I-4) を合成した。

【0241】

合成例 5 (化合物 (I-5) の合成)

ノナフロブタンスルホン酸カリウムを 3, 5-ビストリフロロメチルベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウムに変えた以外は合成例 1 と同様の手法を用いて化合物 (I-5) を合成した。

【0242】

合成例 6 (化合物 (I-6) の合成)

ノナフロブタンスルホン酸カリウムを 10-カンファースルホン酸ナトリウムに変えた以外は合成例 1 と同様の手法を用いて化合物 (I-6) を合成した。

【0243】

合成例 7 (化合物 (I-7) の合成)

ノナフロブタンスルホン酸カリウムを 2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウムに変えた以外は合成例 1 と同様の手法を用いて化合物 (I-7) を合成した。

【0244】

合成例 8 (化合物 (I-8) の合成)

ノナフロロブタンスルホン酸カリウムをリチウムビス (ノナフロロブタンスルホニル) イミドに変えた以外は合成例 1 と同様の手法を用いて化合物 (I-8) を合成した。

【0245】

合成例 9 (化合物 (I-9) の合成)

ノナフロロブタンスルホン酸カリウムをリチウムトリス (ノナフロロブタンスルホニル) メチドに変えた以外は合成例 1 と同様の手法を用いて化合物 (I-9) を合成した。

【0246】

合成例 10 (化合物 (I-13) の合成)

1-アダマンチルブロモメチルケトン 5.0 g とオクチルスルフィド 7.5 g をアセトニトリル 100 ml に溶解させ、これにテトラフロロホウ酸銀 4.5 g を加えて 3 時間環流し反応させた。反応液をろ過し、ろ液を濃縮した。得られた油状物をジイソプロピルエーテルで洗浄すると 2-(1-アダマンチル)-2-オキソエチルジオクチルスルホニウムテトラフロロボレート 9.5 g が得られた。

2-(1-アダマンチル)-2-オキソエチルジオクチルスルホニウムブロミド 9.5 g をクロロホルム 200 ml に溶解させ、これにノナフロロブタンスルホン酸カリウム 6.4 g を水/アセトニトリル混合液に溶解させたものを加えよく攪拌した。反応液を分液し、水相をクロロホルム 100 ml で抽出した。有機相を水洗し、これを濃縮すると化合物 (I-13) が 10.2 g 得られた。

【0247】

合成例 11 (化合物 (I-14) の合成)

ノナフロロブタンスルホン酸カリウムをパーフロロオクタンスルホン酸カリウムに変えた以外は合成例 10 と同様の手法を用いて化合物 (I-14) を合成した。

【0248】

合成例 12 (化合物 (I-15) の合成)

ノナフロロブタンスルホン酸カリウムをトリフロロメタンスルホン酸ナトリウ

ムに変えた以外は化合物 I-13 の合成と同様の手法を用いて化合物 (I-15) を合成した。

【0249】

合成例 13 (化合物 (I-10) ~ (I-12) の合成)

オクチルスルフィドをブチルスルフィドに変えた以外は化合物 (I-13) ~ (I-15) の合成と同様の手法を用いて化合物 (I-10) ~ (I-12) を合成した。

【0250】

合成例 14 (化合物 (I-16) ~ (I-18) の合成)

オクチルスルフィドをドデシルスルフィドに変えた以外は化合物 (I-13) ~ (I-15) の合成と同様の手法を用いて化合物 (I-16) ~ (I-18) を合成した。

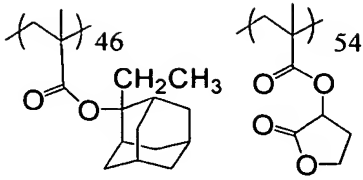
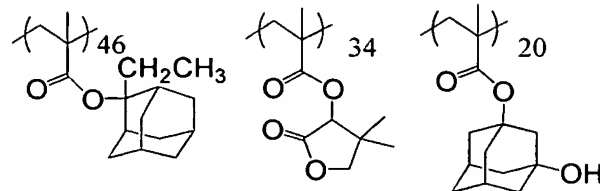
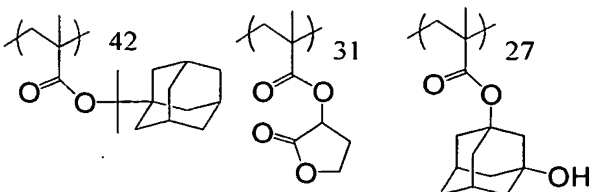
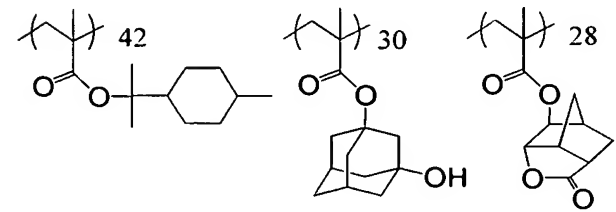
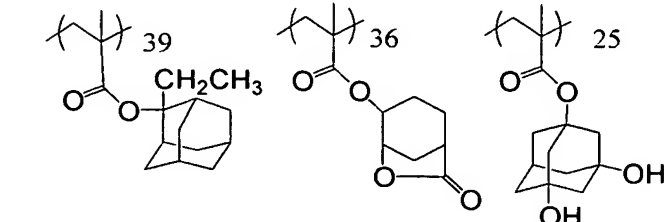
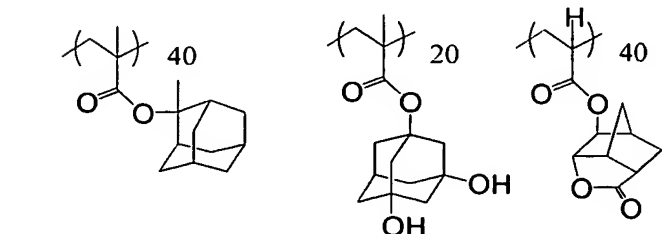
【0251】

<脂環炭化水素系酸分解性樹脂>

以下、実施例で使用する脂環炭化水素系酸分解性樹脂 (1) ~ (22) の構造及び重量平均分子量を示す。

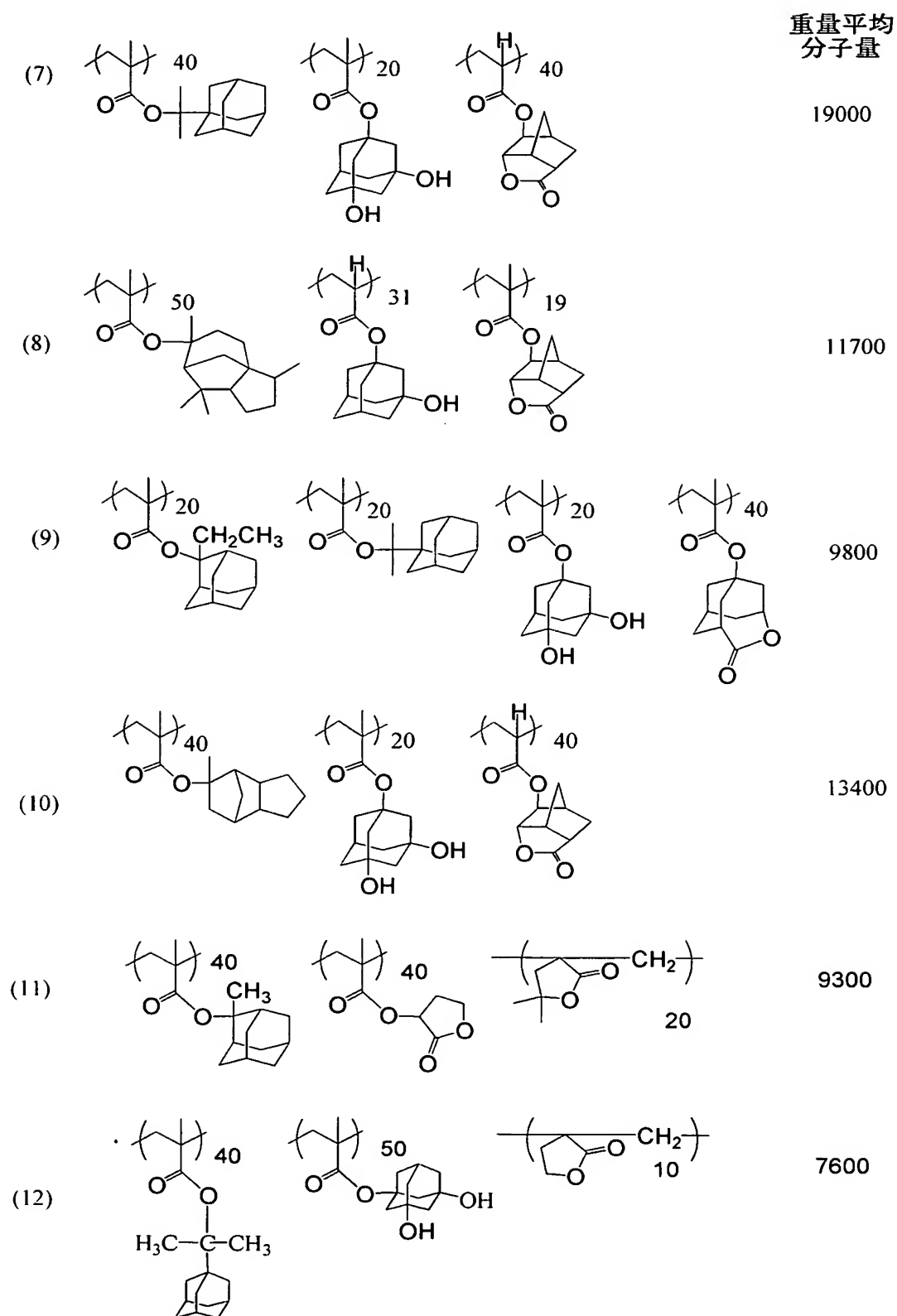
【0252】

【化 4 8】

	重量平均 分子量
(1) 	10700
(2) 	9400
(3) 	8300
(4) 	10300
(5) 	8900
(6) 	11300

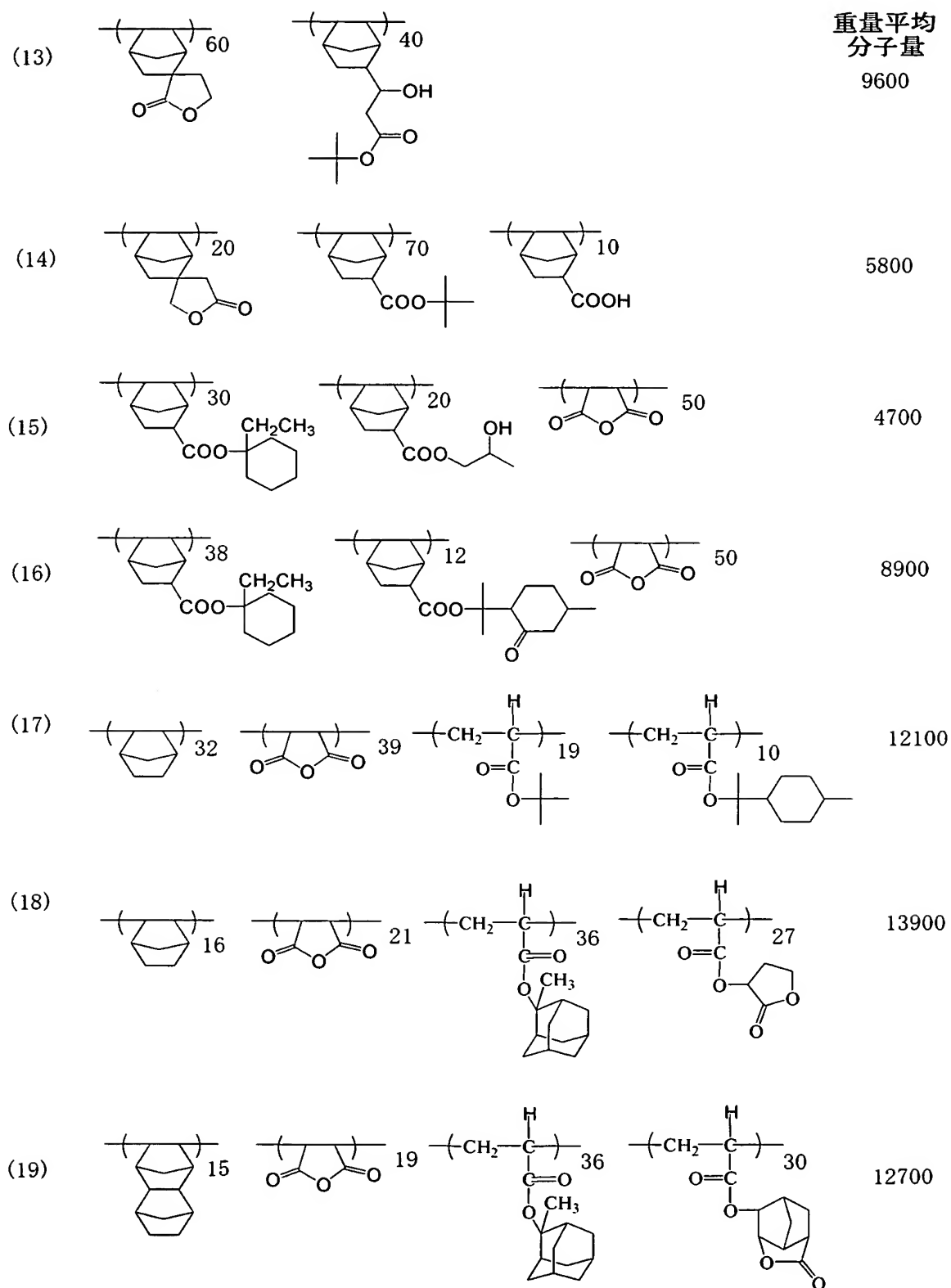
【 0 2 5 3 】

【化 4 9】



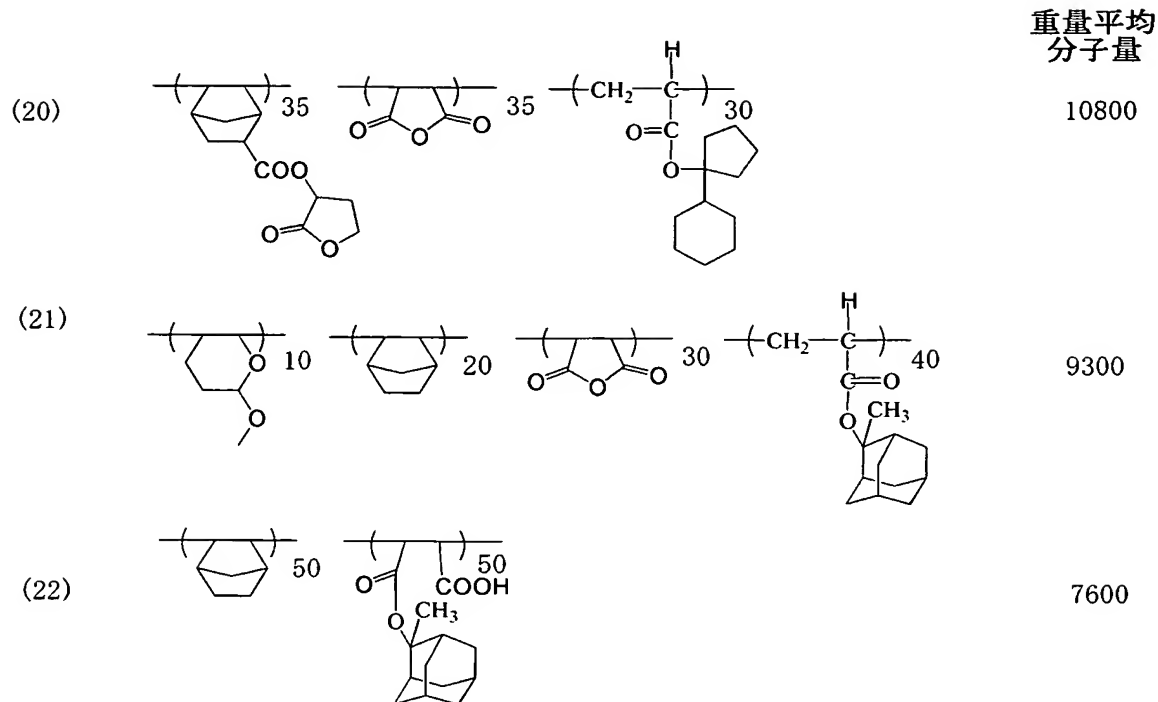
【0 2 5 4】

【化50】



【0255】

【化 5 1】



【0 2 5 6】

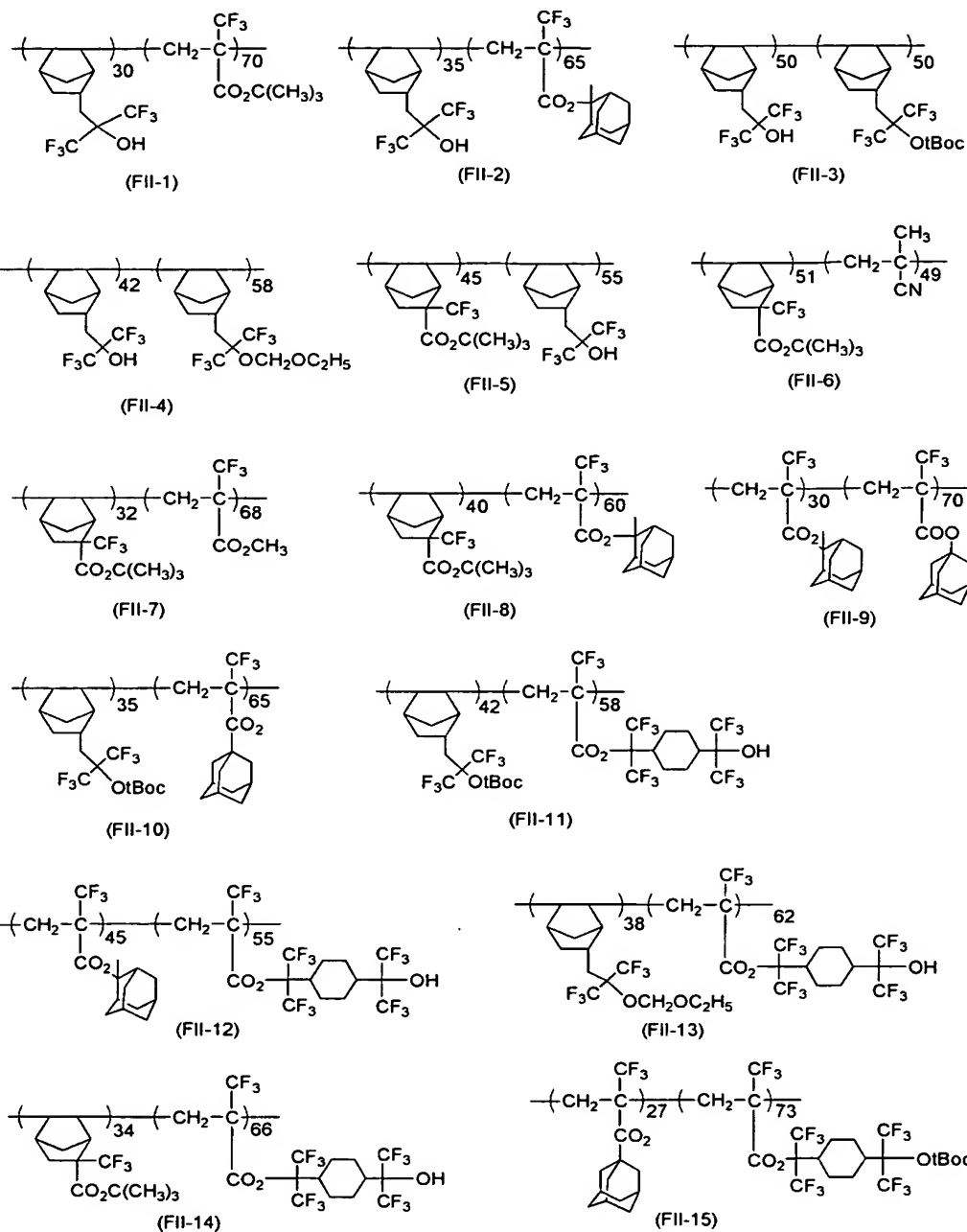
<フッ素基含有樹脂>

以下、実施例で使用するフッ素基含有樹脂 (F I I - 1) ~ (F I I - 4 0) の構造を示す。

また、下記表 1 ~ 2 にフッ素基含有樹脂 (F I I - 1) ~ (F I I - 4 0) の重量平均分子量等を示す。

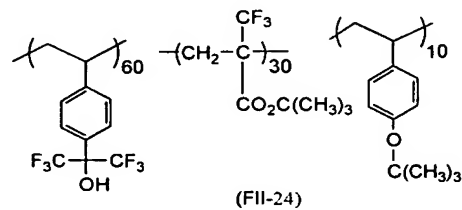
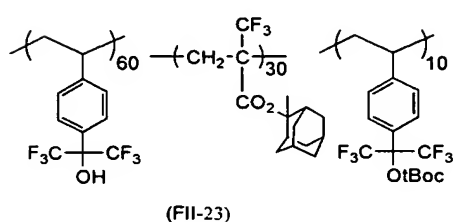
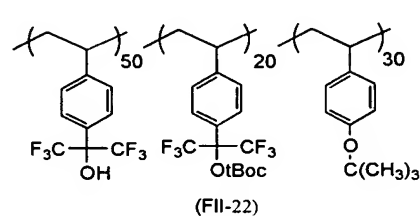
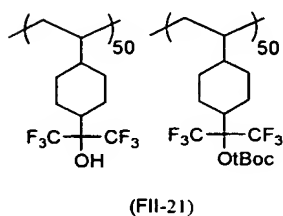
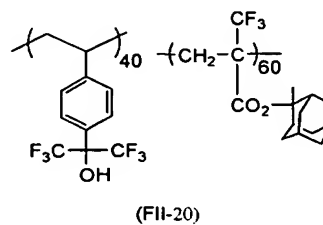
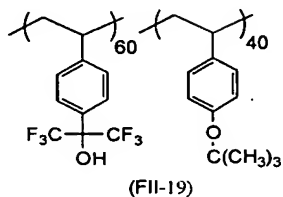
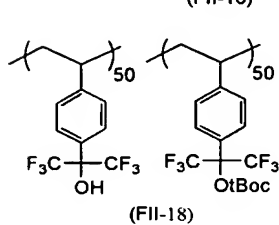
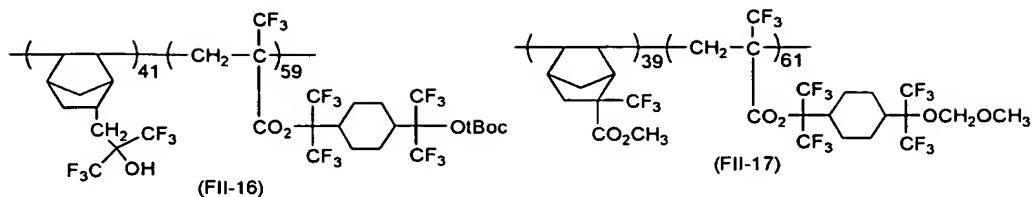
【0 2 5 7】

【化 5 2】



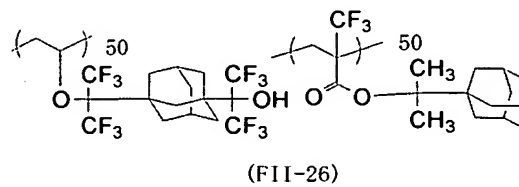
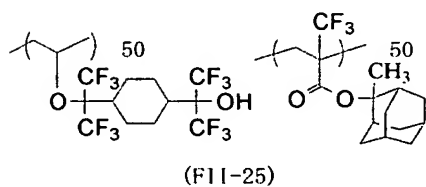
【0 2 5 8】

【化 5 3】



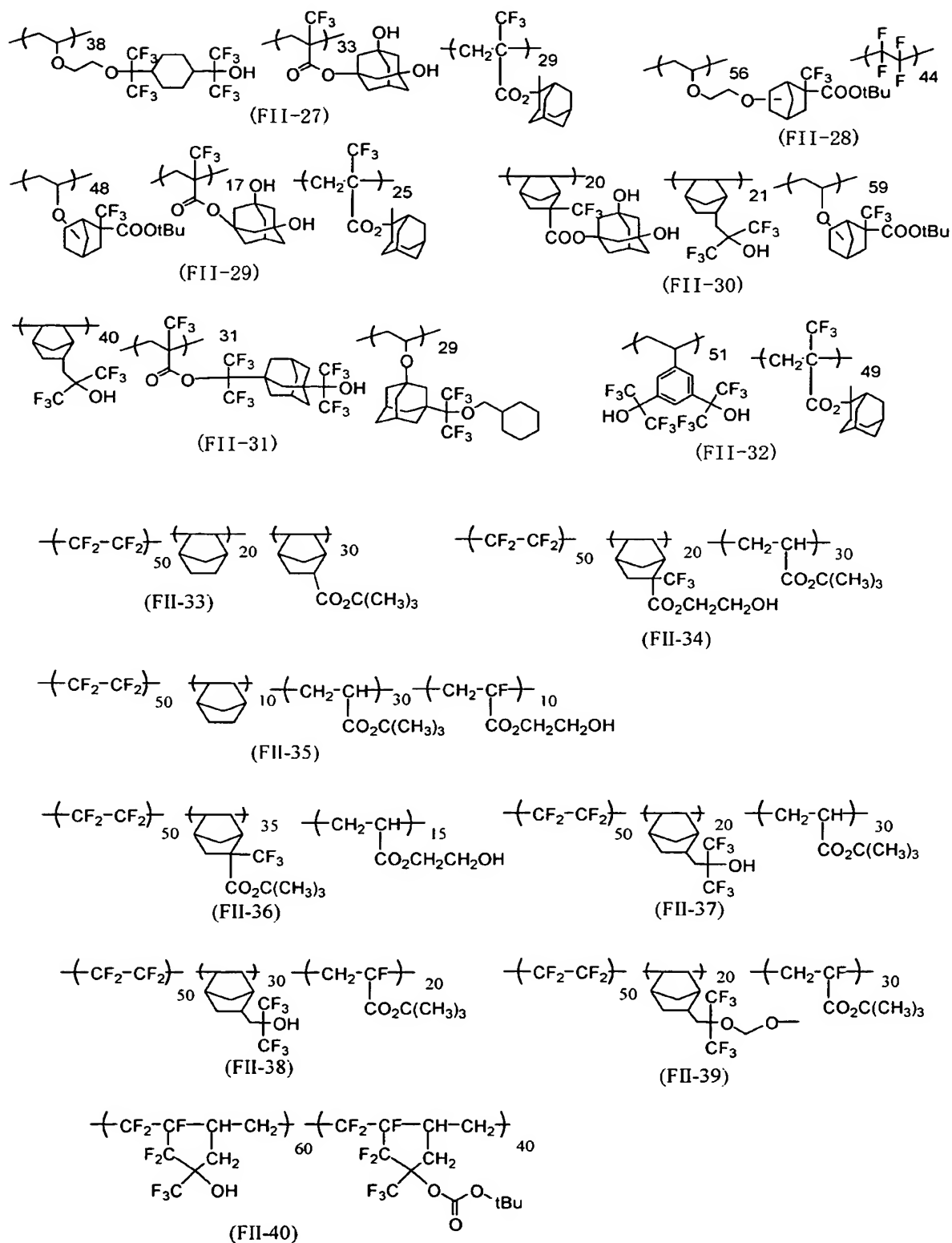
【 0 2 5 9 】

【化 5 4】



【 0 2 6 0 】

【化 5 5】



【0 2 6 1】

【表 1】

樹脂	重量平均分子量 Mw	分散度	分子量 1000 以下の α-γ-含有率
(FII-1)	15200	1.45	5
(FII-2)	24000	1.75	8
(FII-3)	18200	1.85	7
(FII-4)	16500	1.46	6
(FII-5)	9500	1.58	8
(FII-6)	19500	2.02	8
(FII-7)	6500	1.85	7
(FII-8)	28400	1.68	9
(FII-9)	28600	1.44	5
(FII-10)	12800	1.65	8
(FII-11)	16800	1.68	9
(FII-12)	28400	1.58	6
(FII-13)	19800	1.69	8
(FII-14)	8700	1.95	8
(FII-15)	15200	1.46	7
(FII-16)	19500	1.65	4
(FII-17)	16900	1.42	8
(FII-18)	15900	1.85	9
(FII-19)	15000	1.55	4
(FII-20)	12500	1.88	8
(FII-21)	25000	1.68	9
(FII-22)	16000	1.54	7
(FII-23)	14600	1.95	5
(FII-24)	17500	1.48	5
(FII-25)	16500	1.52	6
(FII-26)	14600	1.63	5

【0262】

【表 2】

樹脂	重量平均分子量 M _w	分散度
(F I I-27)	8300	1.55
(F I I-28)	8300	1.62
(F I I-29)	8000	1.52
(F I I-30)	9200	1.71
(F I I-31)	10200	1.47
(F I I-32)	7900	1.35
(F I I-33)	6800	1.60
(F I I-34)	7400	1.59
(F I I-35)	8300	1.70
(F I I-36)	4800	1.55
(F I I-37)	4700	1.51
(F I I-38)	6400	1.69
(F I I-39)	9600	1.70
(F I I-40)	4600	1.68

【0263】

実施例 1～20 及び比較例 1 及び 2

<レジスト調製>

下記表 3 に示す成分を溶剤に溶解させ固形分濃度 12 質量%の溶液を調整し、これを 0.1 μ m のポリテトラフルオロエチレンフィルターまたはポリエチレンフィルターでろ過してポジ型レジスト溶液を調製した。調製したポジ型レジスト溶液を下記の方法で評価し、結果を表 4 に示した。

【0264】

【表 3】

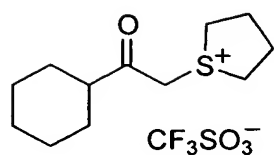
	樹脂(B)	酸発生剤 (A)	併用 酸発生剤	塩基性 化合物	界面 活性剤 (0.03g)	溶剤 (質量比)	(C) 成分
実施例 1	(2)(10g)	(I-2) (0.5g)	—	DBN (0.02g)	W-1	A1 =100	—
実施例 2	(3)(10g)	(I-3) (0.5g)	—	TMEA (0.02g)	W-1	A1 =100	—
実施例 3	(6)(10g)	(I-1) (0.4g)	—	TPSA (0.02g)	W-2	A1 =100	—
実施例 4	(7)(10g)	(I-13) (0.1g)	(z38)(0.15g) (z50)(0.2g)	HEP (0.01g)	W-2	A3/B1 =80/20	—
実施例 5	(9)(10g)	(I-5) (0.3g)	(z27)(0.2g)	TOA (0.03g)	W-3	A2/B1 =90/10	—
実施例 6	(11)(10g)	(I-17) (0.2g)	(z35)(0.2g)	TBAH (0.01g)	W-3	A4/B1 =90/10	LCB (1g)
実施例 7	(13)(10g)	(I-20) (0.6g)	—	TPA (0.007g)	W-4	A1/B1 =50/50	—
実施例 8	(14)(10g)	(I-13) (0.8g)	(z18)(0.15g) (z49)(0.2g)	DBN (0.02g)	W-4	A1/B1 =90/10	—
実施例 9	(15)(8g) (8)(2g)	(I-34) (0.5g)	(z34)(0.1g) (z52)(0.2g)	TPI (0.03g)	W-1	A5/B2 =90/10	—
実施例 10	(18)(10g)	(I-8) (0.4g)	(z3)(0.2g)	TPI (0.02g)	W-1	A1/B1 =95/5	—
実施例 11	(19)(10g)	(I-1) (0.5g)	(z18)(0.1g) (z32)(0.2g)	DIA (0.02g)	W-2	A1/B1 =90/10	—
実施例 12	(20)(10g)	(I-13) (0.5g)	(z38)(0.15g)	DIA(0.01g) HAP(0.01g)	W-2	A1/B1 =95/5	—
実施例 13	(21)(10g)	(I-13) (0.1g)	(z14)(0.15g) (z51)(0.2g)	TPI (0.03g)	W-3	A1/B1 =95/5	—
実施例 14	(22)(10g)	(I-19) (0.2g)	(z38)(0.2g) (z54)(0.1g)	DBN (0.02g)	W-3	A1/B1 =95/5	—
実施例 15	(1)(5g) (16)(5g)	(I-35) (0.2g)	(z2)(0.1g) (z31)(0.1g)	DIA (0.02g)	W-4	A1/B1 =80/20	—
実施例 16	(4)(5g) (17)(5g)	(I-13) (0.2g)	(z6)(0.1g) (z22)(0.1g)	TPA (0.01g)	W-4	A1 =100	—
実施例 17	(5)(10g)	(I-10) (1.0g)	—	TPI (0.03g)	W-4	A1 =100	—
実施例 18	(7)(7g) (13)(3g)	(I-16) (0.5g)	(z44)(0.4g)	DCMA (0.01g)	W-4	A1 =100	—
実施例 19	(10)(10g)	(I-31) (0.3g)	(z38)(0.15g) (z40)(0.2g)	TPI (0.02g)	W-4	A1/B1 =95/5	—
実施例 20	(12)(5g) (6)(5g)	(I-15) (0.3g)	(z40)(0.3g) (z42)(0.1g)	TPI (0.03g)	W-4	A1/B1 =95/5	—
比較例 1	(2)(10g)	(PAG-A) (0.5g)	—	DBN (0.02g)	W-1	A1 =100	—
比較例 2	(2)(10g)	(PAG-B) (0.5g)	—	DBN (0.02g)	W-1	A1 =100	—

【0265】

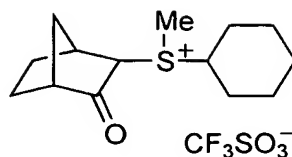
以下、各表における略号は次の通りである。

【0266】

【化 56】



PAG-A



PAG-B

【0267】

DBN; 1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノナ-5-エン

TPI; 2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール

TPSA; トリフェニルスルホニウムアセテート

HEP; N-ヒドロキシエチルピペリジン

DIA; 2, 6-ジイソプロピルアニリン

DCMA; ジシクロヘキシルメチルアミン

TPA; トリペンチルアミン

TOA; トリー n-オクチルアミン

HAP; ヒドロキシアンチピリン

TBAH; テトラブチルアンモニウムヒドロキシド

TMEA; トリス (メトキシエトキシエチル) アミン

PEA; N-フェニルジエタノールアミン

【0268】

W-1; メガファック F176 (大日本インキ化学工業 (株) 製) (フッ素系)

W-2; メガファック R08 (大日本インキ化学工業 (株) 製)

(フッ素及びシリコン系)

W-3; ポリシロキサンポリマー KP-341 (信越化学工業 (株) 製)

(シリコン系)

W-4; トロイゾル S-366 (トロイケミカル (株) 製)

【0269】

A1; プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

A2; 2-ヘプタノン

A 3 ; エチルエトキシプロピオネート

A 4 ; γ -ブチロラクトン

A 5 ; シクロヘキサノン

B 1 ; プロピレングリコールメチルエーテル

B 2 ; 乳酸エチル

【0270】

LCB ; リトコール酸 t-ブチル

尚、各表に於いて樹脂又は溶剤を複数使用した場合の比は質量比である。

【0271】

<レジスト評価>

スピncerコーターにてヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上にブリューワーサイエンス社製反射防止膜DUV-42を600オングストローム均一に塗布し、100℃で90秒間ホットプレート上で乾燥した後、190℃で240秒間加熱乾燥を行った。その後、各ポジ型レジスト溶液をスピncerコーターで塗布し120℃で90秒乾燥を行い0.30 μ mのレジスト膜を形成させた。

このレジスト膜に対し、マスクを通してArFエキシマレーザーステッパ（ISI社製 NA=0.6）で露光し、露光後直ぐに120℃で90秒間ホットプレート上で加熱した。さらに2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃で60秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥し、ラインパターンを得た。

【0272】

(1) 感度

0.15 μ mの1/1ラインアンドスペースのマスクパターンを再現する最小露光量を表す。

【0273】

(2) プロファイル

0.15 μ mの1/1ラインアンドスペースのラインのプロファイルを走査型顕微鏡で観察し、矩形なプロファイルを○、僅かなテーパ形状や少し裾引き形状のプロファイルを△、完全なテーパ形状や完全な裾引き形状のプロファイル

を×と評価した。

【0274】

【表4】

	感度 (mJ/cm ²)	プロファイル
実施例 1	21	○
実施例 2	23	○
実施例 3	16	○
実施例 4	19	○
実施例 5	25	○
実施例 6	18	○
実施例 7	20	○
実施例 8	22	○
実施例 9	17	○
実施例 10	19	○
実施例 11	23	○
実施例 12	15	○
実施例 13	17	○
実施例 14	25	○
実施例 15	20	○
実施例 16	23	○
実施例 17	15	○
実施例 18	24	○
実施例 19	21	○
実施例 20	19	○
比較例 1	27	△
比較例 2	15	×

【0275】

表4より、実施例1～20のポジ型レジスト組成物は、高感度で、パターンプロファイルが優れていることが明らかである。

【0276】

実施例21～40及び比較例3及び4

<レジスト調製>

下記表5に示した成分を溶剤に溶解させ、これを0.1 μm のポリテトラフルオロエチレンフィルターによりろ過して固形分濃度10質量%のポジ型レジスト溶液を調製した。

【0277】

<レジスト評価>

スピンコーターにより各ポジ型レジスト溶液をヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウエハーに塗布し、120℃で90秒間、真空密着型ホットプレートで加熱乾燥して膜厚0.1 μm のレジスト膜を得た。

得られたレジスト膜に対し、157 nmのレーザー露光・溶解挙動解析装置 VUVES-4500 (リソテックジャパン社製) を用いて露光し、露光後直ぐに120℃で90秒間ホットプレートで加熱した。2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間現像し、純水でリンスし、サンプルウエハーを得た。これらについて大パターンが解像する露光量(感度)を求めた。結果を表6に示す。

【0278】

【表 5】

	樹脂(B)	酸発生剤 (A)	併用 酸発生剤	塩基性 化合物	界面 活性剤 (0.03g)	溶剤 (質量比)	(C) 成分
実施例 2 1	FII-1(10g)	(I-2) (0.5g)	—	DBN (0.02g)	W-1	A1 =100	—
実施例 2 2	FII-2(10g)	(I-3) (0.5g)	—	TMEA (0.02g)	W-1	A1 =100	—
実施例 2 3	FII-8(8g) FII-33(2g)	(I-1) (0.4g)	—	TPSA (0.02g)	W-2	A1 =100	—
実施例 2 4	FII-11(4g) FII-34(6g)	(I-13) (0.1g)	(z38)(0.15g) (z50)(0.2g)	HEP (0.01g)	W-2	A3/B1 =80/20	—
実施例 2 5	FII-12(3g) FII-35(7g)	(I-5) (0.3g)	(z27)(0.2g)	TOA (0.03g)	W-3	A2/B1 =90/10	—
実施例 2 6	FII-13(10g)	(I-17) (0.2g)	(z35)(0.2g)	TBAH (0.01g)	W-3	A4/B1 =90/10	LCB (1g)
実施例 2 7	FII-14(9g) FII-39(1g)	(I-20) (0.6g)	—	TPA (0.007g)	W-4	A1/B1 =50/50	—
実施例 2 8	FII-16(10g)	(I-13) (0.8g)	(z18)(0.15g) (z49)(0.2g)	DBN (0.02g)	W-4	A1/B1 =90/10	—
実施例 2 9	FII-18(5g) FII-1(5g)	(I-34) (0.5g)	(z34)(0.1g) (z52)(0.2g)	TPI (0.03g)	W-1	A5/B2 =90/10	—
実施例 3 0	FII-20(5g) FII-5(5g)	(I-8) (0.4g)	(z3)(0.2g)	TPI (0.02g)	W-1	A1/B1 =95/5	—
実施例 3 1	FII-27(5g) FII-32(5g)	(I-1) (0.5g)	(z18)(0.1g) (z32)(0.2g)	DIA (0.02g)	W-2	A1/B1 =90/10	—
実施例 3 2	FII-28(5g) FII-27(5g)	(I-13) (0.5g)	(z38)(0.15g)	DIA(0.01g) HAP(0.01g)	W-2	A1/B1 =95/5	—
実施例 3 3	FII-29(8g) FII-3(2g)	(I-13) (0.1g)	(z14)(0.15g) (z51)(0.2g)	TPI (0.03g)	W-3	A1/B1 =95/5	—
実施例 3 4	FII-30(5g) FII-31(5g)	(I-19) (0.2g)	(z38)(0.2g) (z54)(0.1g)	DBN (0.02g)	W-3	A1/B1 =95/5	—
実施例 3 5	FII-38(10g)	(I-35) (0.2g)	(z2)(0.1g) (z31)(0.1g)	DIA (0.02g)	W-4	A1/B1 =80/20	—
実施例 3 6	FII-40(5g) FII-1(5g)	(I-13) (0.2g)	(z6)(0.1g) (z22)(0.1g)	TPA (0.01g)	W-4	A1 =100	—
実施例 3 7	FII-19(3g) FII-28(7g)	(I-10) (1.0g)	—	TPI (0.03g)	W-4	A1 =100	—
実施例 3 8	FII-11(5g) FII-3(5g)	(I-16) (0.5g)	(z44)(0.4g)	DCMA (0.01g)	W-4	A1 =100	—
実施例 3 9	FII-32(4g) FII-30(6g)	(I-31) (0.3g)	(z38)(0.15g) (z40)(0.2g)	TPI (0.02g)	W-4	A1/B1 =95/5	—
実施例 4 0	FII-5(7g) FII-28(3g)	(I-15) (0.3g)	(z40)(0.3g) (z42)(0.1g)	TPI (0.03g)	W-4	A1/B1 =95/5	—
比較例 3	FII-1(10g)	(PAG-A) (0.5g)	—	DBN (0.02g)	W-1	A1 =100	—
比較例 4	FII-1(10g)	(PAG-B) (0.5g)	—	DBN (0.02g)	W-1	A1 =100	—

【0279】

【表 6】

	感度 (mJ/cm ²)
実施例 2 1	4
実施例 2 2	6
実施例 2 3	8
実施例 2 4	5
実施例 2 5	7
実施例 2 6	3
実施例 2 7	5
実施例 2 8	2
実施例 2 9	6
実施例 3 0	8
実施例 3 1	3
実施例 3 2	5
実施例 3 3	8
実施例 3 4	7
実施例 3 5	4
実施例 3 6	8
実施例 3 7	4
実施例 3 8	3
実施例 3 9	6
実施例 4 0	7
比較例 3	1 1
比較例 4	1 0

【0280】

表 6 より、実施例 2 1 ～ 4 0 のポジ型レジスト組成物は、感度が優れているて

いることが明らかである。

【0281】

尚、上記実施例では、活性光線として、ArFエキシマレーザー光、F₂エキシマレーザー光を使用しているが、KrFエキシマレーザー光、電子線による露光の場合も同様の結果が得られた。

また、本発明の感刺激性組成物は、EUV光についても同様の効果を発揮するものと考えられる。

【0282】

【発明の効果】

本発明により、高感度で、プロファイルが優れた感刺激性組成物を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高感度で、良好なプロファイルを示す感刺激性組成物、また、200 nm以下、特にF₂レーザー光（157 nm）の露光波長において高感度の感光性組成物、更には、これらの組成物を提供すべく、外部からの刺激により酸又はラジカルを発生する新規な化合物を提供する。

【解決手段】 外部からの刺激により酸又はラジカルを発生する橋架け環状構造を有する特定構造の化合物（A）を含有する感刺激性組成物、及び橋架け環状構造を有する特定構造の化合物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 6 8 4 4 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社